DIE REAKTIONEN DER TETRACHLORIDAZIDE DES NIOBS UND DES TANTALS MIT LEWIS-BASEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Hans Bezler
aus Aalen
1980

80 145

DIE REAKTIONEN DER TETRACHLORIDAZIDE DES NIOBS UND DES TANTALS MIT LEWIS-BASEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Hans Bezler
aus Aalen
1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. April 1980

Dekan:	Herr Professor Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter:	Herr Professor Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter:	Herr Privatdozent Dr. I.-P. Lorenz

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Joachim Strähle,

möchte ich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, für seine vielseitigen Anregungen und freundliche Unterstützung, herzlich danken.

Abstract

BEZLER, HANS

DIE REAKTIONEN DER TETRACHLORIDAZIDE DES NIOBS UND DES TANTALS MIT LEWIS-BASEN

Organische Azide gehen mit Phosphinen eine "STAUDINGER-REAKTION" unter Bildung von Phosphiniminen ein. Die Reaktion der Tetrachloridazide des Niobs und des Tantals führt zu metallorganischen Phosphiniminen.

Bei der Reaktion von $NbCl_4N_3$ mit PPh_3 entsteht $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$, dessen Kristallstruktur mithilfe von Einkristallen bestimmt wurde. Die Verbindung enthält eine nahezu lineare Nb-N-P-Gruppierung mit einem sp-hybridisierten Stickstoffatom, das zum Niob und Phosphor jeweils Doppelbindungen ausbildet.

Bei der Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 entsteht neben dem zum Niob analogen $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$ noch eine weitere Verbindung, nämlich das $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$. Von beiden Verbindungen wurden die Kristallstrukturen ebenfalls mithilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Bindungsverhältnisse des $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$ entsprechen denen im $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$. Im $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ liegen wohl ebenfalls Stickstoff-Phosphor-Doppelbindungen vor, jedoch besitzt die Metall-Stickstoff-Bindung eine niedrigere Bindungsordnung, was sich in einer Verlängerung der Tantal-Stickstoff-Bindung äußert. Außerdem ist der Stickstoff in der $HNPPh_3$-Gruppe sp^2-hybridisiert. Zwischen den verschieden hybridisierten Stickstoffatomen konnte in der Kristallstrukturanalyse, aufgrund einer Fehlordnung, nicht unterschieden werden.

Die Tetrachloridazide des Niobs und des Tantals wurden neben PPh_3 auch mit Stickstoff-Basen umgesetzt. Ziel dieser Reaktionen war es, Aussagen über den Reaktionsmechanismus der "STAUDINGER-REAKTION" zu erhalten. Im Gegensatz zur Reaktion der Metalltetrachloridazide mit PPh_3, bei der der Anlagerungskomplex von PPh_3 an das Azid schon bei Zimmertemperatur, in molekularen Stickstoff und das Phosphinimin, zerfällt, ist der Anlagerungskomplex von NPh_3 an $TaCl_4N_3$ bei Zimmertemperatur stabil und kann IR-spektroskopisch gefaßt werden.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
1.	EINLEITUNG.....	1
2.	ALLGEMEINER TEIL.....	5
2.1.	Umsetzung von Niobtetrachloridazid $NbCl_4N_3$ mit "LEWIS-BASEN".....	5
2.1.1.	Umsetzung von Niobtetrachloridazid $NbCl_4N_3$ mit Triphenylphosphin PPh_3.....	5
2.1.1.1.	Kristalldaten und Raumgruppe von $[Nb(NPPh_3)Cl_4 \cdot 1/2C_2H_4Cl_2]$.....	8
2.1.1.2.	Gewinnung der Reflexintensitäten.....	9
2.1.1.3.	Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des Niob-(triphenylphosphinimin)-tetrachlorid $[Nb(NPPh_3)Cl_4 \cdot 1/2C_2H_4Cl_2]$.....	9
2.1.1.4.	Diskussion der Struktur von $[Nb(NPPh_3)Cl_4 \cdot 1/2C_2H_4Cl_2]$.....	14
2.1.1.5.	Schwingungsspektrum von $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$.....	22
2.1.1.6.	Massenspektrometrische Untersuchung von $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$.....	24
2.1.2.	Umsetzung von Niobtetrachloridazid $NbCl_4N_3$ mit Benzylidenbenzylamin $Ph-CH=\bar{N}-CH_2-Ph$.....	26
2.1.3.	Umsetzung von Niobtetrachloridazid $NbCl_4N_3$ mit Triphenylamin NPh_3.....	27
2.1.4.	Partielle Hydrolyse des Anlagerungskomplexes von Triphenylamin NPh_3 an Niobtetrachloridazid $NbCl_4N_3$.....	28
2.2.	Umsetzung von Tantaltetrachloridazid $TaCl_4N_3$ mit "LEWIS-BASEN".....	29
2.2.1.	Umsetzung von Tantaltetrachloridazid $TaCl_4N_3$ mit Triphenylphosphin PPh_3.....	29

Seite

2.2.1.1. IR-Spektrum der Umsetzungsprodukte von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3..... 31

2.2.1.2. Massenspektrum der Umsetzungsprodukte von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3..... 34

2.2.1.3. Kristalldaten und Raumgruppe des mono-hydrierten Bis(triphenylphosphinimin)-tetrachlorotantalat(V)·1.2-Dichlorethan $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)\cdot C_2H_4Cl_2]$..... 38

2.2.1.4. Gewinnung der Reflexintensitäten..... 39

2.2.1.5. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)\cdot C_2H_4Cl_2]$..... 39

2.2.1.6. Diskussion der Struktur von $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)\cdot C_2H_4Cl_2]$ in der Raumgruppe $P2_1/c$..... 44

2.2.1.7. Kristalldaten und Raumgruppe des mono-hydrierten Bis(triphenylphosphinimin)-tetrachlorotantalat(V) $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$..... 51

2.2.1.8. Gewinnung der Reflexintensitäten..... 52

2.2.1.9. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$..... 52

2.2.1.10. Diskussion der Struktur von $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$..... 57

2.2.1.11. Kristalldaten und Raumgruppe von Tantal-(triphenylphosphinimin)-tetrachlorid $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$..... 59

2.2.1.12. Gewinnung der Reflexintensitäten..... 60

2.2.1.13. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$..... 60

2.2.1.14. Diskussion der Struktur von $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$... 64

2.2.1.15. Zusammenfassende Diskussion der bei der Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 entstandenen und mithilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Verbindungen..... 68

		Seite
2.2.2.	Umsetzung der Reaktionsprodukte von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 mit trockenem Chlorwasserstoff HCl...	69
2.2.2.1.	IR-Spektrum von Triphenylphosphonium-hexachloro-tantalat(V) $[HPPh_3]^+[TaCl_6]^-$.....	69
2.2.2.2.	Kristalldaten und Raumgruppe von Triphenylphosphonium-hexachloro-tantalat(V) $[(HPPh_3)(TaCl_6)]$.....	71
2.2.2.3.	Gewinnung der Reflexintensitäten.....	72
2.2.2.4.	Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des Triphenylphosphonium-hexachloro-tantalat(V) $[(HPPh_3)(TaCl_6)]$.....	72
2.2.2.5.	Diskussion der Struktur von $[(HPPh_3)(TaCl_6]$...	76
2.2.3.	Umsetzung von Tantaltetrachloridazid $TaCl_4N_3$ mit Triphenylamin NPh_3.....	78
2.2.3.1.	IR-Spektrum des Anlagerungskomplexes von NPh_3 an $TaCl_4N_3$.....	79
2.2.4.	Umsetzung von Tantaltetrachloridazid $TaCl_4N_3$ mit Phosphortrichlorid PCl_3.....	83
3.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	84
3.1	Allgemeines zur Ausführung der Experimente....	84
3.2.	Ausgangsverbindungen.....	84
3.3.	Analysenmethoden.....	86
3.3.1.	Chloranalysen.....	86
3.3.2.	Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoff-analysen.....	86
3.4.	Darstellungsmethoden und Analysenergebnisse...	87
3.4.1.	Die Darstellung von $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2 \cdot C_2H_4Cl_2$...	87
3.4.2.	Umsetzung von $NbCl_4N_3$ mit Ph-CH=N-CH_2-Ph.....	87
3.4.3.	Umsetzung von $NbCl_4N_3$ mit NPh_3.....	88
3.4.4.	Darstellung von $[(NH_4)(NbCl_6)]$ durch partielle Hydrolyse der Umsetzungsprodukte von $NbCl_4N_3$ mit NPh_3 durch wasserhaltige Lösungsmittel....	88

Seite

3.4.5. Darstellung von $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$ und $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ 88

3.4.6. Darstellung von $[(HPPh_3)(TaCl_6)]$ 89

3.4.7. Umsetzung von $TaCl_4N_3$ mit NPh_3 90

3.4.8. Umsetzung von $TaCl_4N_3$ mit PCl_3 90

3.5. Physikalisch-Chemische Untersuchungen 91

3.5.1. IR-Spektren 91

3.5.2. Massenspektren 91

3.5.3. GUINIER-Röntgendiagramme 91

3.5.4. BÜRGER-Präzessionsdiagramme und Intensitätsaufnahmen 92

3.6. Verwendete Rechenprogramme 93

4. Zur Anlage zu dieser Arbeit 94

ZUSAMMENFASSUNG 96

LITERATURVERZEICHNIS 99

1. EINLEITUNG

Die Metallhalogenide Vanadiumtetrachlorid VCl_4, Niobpentachlorid $NbCl_5$ und Tantalpentachlorid $TaCl_5$ reagieren mit Chlorazid ClN_3 unter Bildung der Metalltetrachloridazide MCl_4N_3 [1, 2]:

$$VCl_4 + ClN_3 \longrightarrow VCl_4N_3 + 1/2Cl_2$$
$$MCl_5 + ClN_3 \longrightarrow MCl_4N_3 + Cl_2$$
(M = Nb, Ta)

$NbCl_4N_3$ und $TaCl_4N_3$ können auch auf eine andere Art dargestellt werden, die zuvor von A. SCHMIDT [3] zur Darstellung von $SbCl_4N_3$ angewandt wurde; und zwar reagieren die Metallchloride $NbCl_5$ und $TaCl_5$ in absolutem 1.2-Dichlorethan mit trockenem Natriumazid NaN_3 zu den Metallchloridaziden MCl_4N_3.

$$2\,MCl_5 + NaN_3 \longrightarrow MCl_4N_3 + NaMCl_6$$
(M = Nb, Ta)

Die Metalltetrachloridazide unterscheiden sich in Bezug auf ihre Stabilität beträchtlich voneinander. Während sich VCl_4N_3 schon unterhalb 0°C in das Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid Cl_3VNCl [1] zersetzt

$$VCl_4N_3 \longrightarrow Cl_3VNCl + N_2,$$

kann das Niobtetrachloridazid $NbCl_4N_3$ bei 0°C einige Stunden ohne Zersetzung aufbewahrt werden. $NbCl_4N_3$ zersetzt sich rascher bei Zimmertemperatur in konzentrierten Lösungen. Dabei entsteht jedoch keine dem Cl_3VNCl entsprechende Niobverbindung, vielmehr bilden sich uneinheitliche, olivgrüne, schlecht kristallisierende Substanzen, die nur unscharfe Pulverdiagramme ergeben und nicht genau charakterisiert werden konnten [4]. Außerdem enthalten die entstandenen Zersetzungsprodukte keine Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen mehr, wie man mithilfe der Schwingungsspektren leicht feststellen kann.

Tantalpentachloridazid $TaCl_4N_3$ ist im Gegensatz zu den beiden anderen Metallchloriden der Elemente der 5. Nebengruppe des

Perioden-Systems bei Zimmertemperatur stabil und zersetzt sich auch beim Rückflußkochen in Tetrachlorkohlenstoff innerhalb mehrerer Tage nicht.

Auf Grund der Instabilität des VCl_4N_3 und des $NbCl_4N_3$ ist es bisher noch nicht gelungen, Einkristalle zu ziehen, um die Struktur der Verbindungen bestimmen zu können. Von $TaCl_4N_3$ fallen beim vorsichtigen Abziehen des Lösungsmittels oder beim Abblasen des Lösungsmittels mit trockenem Stickstoff farblose, prismatische Kristalle aus, die an feuchter Luft rasch hydrolysieren [2].

In der Kristallstruktur des $TaCl_4N_3$ liegen zwei kristallographisch verschiedene dimere Moleküle vor, in denen die monomeren Einheiten über die α-Stickstoffatome der Azidgruppe verknüpft sind. Dabei wird ein streng ebener Ta-N-Vierring gebildet. Die beiden kristallographisch verschiedenen Dimeren unterscheiden sich nur in Bezug auf die Anordnung der Azidgruppen. Und zwar bildet die Azidgruppe im Dimeren I einen Winkel von etwa 17° zur Ebene des Ta-N-Vierrings, während im Dimeren II die Azidgruppe nahezu in der Ebene des Vierrings liegt. Untereinander werden die Dimeren nur durch VAN-DER-WAALSSCHE-Wechselwirkungen zusammengehalten.

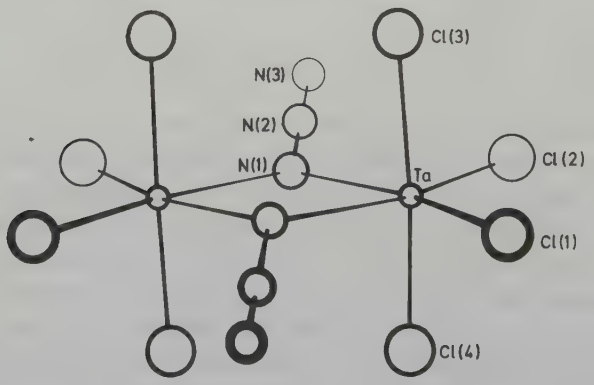


Abb. 1 Darstellung des Dimeren II von Tantaltetrachlorid-azid $(TaCl_4N_3)_2$

Das bei der Zersetzung von VCl_4N_3 gebildete Cl_3VNCl kann auch durch die Umsetzung von Vanadium(III)-nitrid mit Chlor bei 120°C dargestellt werden [5]. Es weist in der Kristallstruktur dimere Moleküle auf. Die Dimerisierung erfolgt über Chlor-Brücken [6]. Bemerkenswert ist die Geometrie der V-N-Cl-Gruppierung, die wie die V-N-J-Gruppierung im kürzlich charakterisierten Cl_3VNJ [7, 8] linear ist und eine Metall-Stickstoff-Dreifachbindung enthält. Durch Elektronenbeugung wurde bewiesen daß diese Geometrie beim Cl_3VNCl auch im Gaszustand erhalten bleibt [9].

Offensichtlich wird das freie Elektronenpaar des Imin-Stickstoffes wegen des hohen Elektronenbedarfs des Vanadiumatoms mit an der V-N-Bindung beteiligt.

Interessant war nun die Frage, ob es im Falle des Niobs und des Tantals ebenfalls zur Ausbildung einer linearen M≡N-R-Gruppe kommt. Da sich die Tetrachloridazide dieser Metalle jedoch nicht zu Cl_3VNCl analogen Komplexen zersetzen ließen, mußte ein anderer Darstellungsweg gesucht werden. Als eine Möglichkeit bot sich dabei die "STAUDINGER-REAKTION" [10] an, bei der Phenylazid mit Triphenylphosphin zum Triphenylphosphinimin reagiert.

$$PhN_3 + PPh_3 \longrightarrow Ph\text{-}N{=}PPh_3 + N_2$$

(Ph = Phenyl, $-C_6H_5$)

Sie sollte sich auch auf Metallazide übertragen lassen, wobei dann Metall-Phosphinimine gebildet würden.

$$M\text{-}N_3 + PPh_3 \longrightarrow M\text{-}N{=}PPh_3 + N_2$$

J. S. THAYER und R. WEST [11] wandten die "STAUDINGER-REAKTION" bereits im Falle von Aziden des Siliziums, Germaniums und Arsens an. J. S. THAYER [12] sagte voraus, daß nicht alle anorganischen Azide eine "STAUDINGER-REAKTION" eingehen. Er klassifiziert anorganische Azide in zwei Gruppen. Typ A enthält Azide des Bors, Siliziums, Germaniums, Phosphors und Arsens sowie deren Derivate. Azide des Typ A sollten unter anderem mit organischen Phosphinen reagieren, während alle anderen metallorganischen Azide zum Typ B gehören, die nicht mit organischen Phosphinen reagieren. W. L. LEHN [13] konnte schon

1967 zeigen, daß diese Klassifizierung der organometallischen Azide zumindest in Bezug auf das Zinn revidiert werden mußte, dessen Azide sehr wohl mit Triphenylphosphin reagieren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob das Konzept von THAYER auch für Nebengruppenazide gilt und diese zum Typ B gehören, oder ob bei den Reaktionen von $NbCl_4N_3$ und $TaCl_4N_3$ mit "LEWIS-BASEN" wie Triphenylphosphin PPh_3, Triphenylamin NPh_3, Phosphortrichlorid PCl_3 und "SCHIFF-SCHEN-BASEN" Verbindungen entstehen, die "STAUDINGER-PRODUKTEN" entsprechen.

Ziel war es dabei, Niob- und Tantal-Iminoverbindungen zu synthetisieren, die Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen enthalten und ihre Struktur mithilfe der Röntgenstrukturanalyse aufzuklären.

2. ALLGEMEINER TEIL

2.1. Umsetzung von Niobtetrachloridazid $NbCl_4N_3$ mit "LEWIS-BASEN"

Niobtetrachloridazid $NbCl_4N_3$ wurde nach der Methode von A.SCHMIDT [3] aus Niobpentachlorid $NbCl_5$ und getrocknetem Natriumazid NaN_3 in absolutem, mit Stickstoff gesättigtem 1.2-Dichlorethan hergestellt. Auf eine Isolation des explosiven $NbCl_4N_3$ als reine Substanz wurde verzichtet, da die Umsetzungen mit "LEWIS-BASEN" in dem selben Lösungsmittel vorgenommen werden konnte.

Dazu wurden die extrem feuchtigkeitsempfindlichen Lösungen des $NbCl_4N_3$ nach dem Abfiltrieren vom Bodenkörper $NaNbCl_6$ entweder direkt auf eine Lösung der "LEWIS-BASE" gegeben oder in einem Dreihalskolben unter Kühlung mit Eis vorgelegt und die im selben Lösungsmittel gelöste "LEWIS-BASE" zugetropft.

An sofortigen Farbveränderungen und einer teilweise lebhaften Stickstoff-Entwicklung konnte der Fortgang des Reaktionsablaufes leicht verfolgt werden. Nach dem Einengen der Reaktionslösung war es im Falle der Umsetzung mit Triphenylphosphin PPh_3 auch möglich, Einkristalle des Reaktionsproduktes zu erhalten und dessen Struktur aufzuklären.

2.1.1. Umsetzung von Niobtetrachloridazid $NbCl_4N_3$ mit Triphenylphosphin PPh_3

Bei der Zugabe von Triphenylphosphin PPh_3 in eine frisch bereitete, hellgelbe Lösung von Niobtetrachloridazid $NbCl_4N_3$ in 1.2-Dichlorethan beobachtet man bei Zimmertemperatur eine augenblicklich beginnende Farbvertiefung nach dunkelgelb und eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung.

Die Reaktion führt gemäß den folgenden Reaktionsgleichungen zum Niob-(triphenylphosphinimin)-tetrachlorid $[Nb(NPPh_3)Cl_4]$ [14].

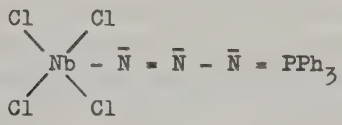
$$NbCl_4N_3 + PPh_3 \longrightarrow NbCl_4N_3PPh_3 \quad [13]$$

$$NbCl_4N_3PPh_3 \longrightarrow Nb(NPPh_3)Cl_4 + N_2$$

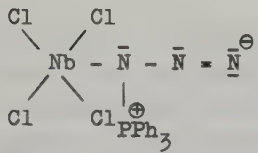
(Ph = Phenyl, $-C_6H_5$)

Der zuerst auftretende Anlagerungskomplex des Triphenylphosphins an das Niobtetrachloridazid kann zwei verschiedene Strukturen besitzen, die von H. BOCK [15] bei der Reaktion von p-Toluolsulfonsäureazid mit Triphenylphosphin als "STAUDINGER-ADDUKTE I und II" bezeichnet werden. Für das Niobtetrachloridazidtriphenylphosphin-Addukt ergeben sich damit die beiden folgenden Strukturvorschläge des Zwischenkomplexes:

I

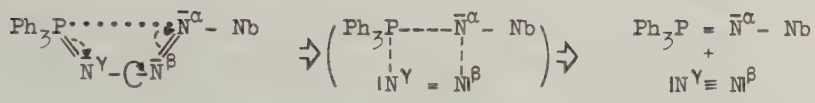


II



H. BOCK und M. SCHNÖLLER [15] konnten an ^{15}N-isotopenmarkierten Derivaten des p-Toluolsulfonsäureazides zeigen, daß die "STAUDINGER-REAKTION" über den Zwischenkomplex I verläuft und somit ein Angriff des Triphenylphosphins am γ-Stickstoffatom der Azidgruppe erfolgt und die β- und γ-Stickstoffatome als N_2 bei der Zersetzung des Zwischenkomplexes frei werden.

J. E. LEFFLER und A. GROSS [16] postulierten einen Vierring-Übergangszustand, der aus einem "trans-STAUDINGER-ADDUKT" z.B. durch Rotation um die N^{β}- N^{γ}-Bindung und anschließendem konrotatorischem Ringschluß erreicht werden kann. Übertragen auf die Reaktion des $NbCl_4N_3$ mit PPh_3 würde sich dann folgender Reaktionsmechanismus ergeben:



Die Umsetzung von Aziden mit Triphenylphosphin ist nicht die einzige Reaktion, die zu Phosphiniminen führt. H. BOCK und H. TOM DIECK [17] stellten $[(C_6H_5)_3P{=}NH]_2Mo(CO)_4]$ und die analoge Wolframverbindung aus den Metallcarbonylen und Phosphinimin dar. Die Verbindungen $[Os(NPPh_3)Cl_3(PPh_3)]$ und $[Ru(NPPh_3)Cl_3(PPh_3)]$ [18 - 20] können aus den Komplexen $[OsNCl_4]^-$ und $[RuNCl_4]^-$ durch nucleophilen Angriff des Triphenylphosphins auf den Nitridoliganden gewonnen werden. D. SCOTT und A. G. WEDD [21] oxidierten $[MoCl_4(PPrPh_2)_2]$ (Pr = Propyl) mit p-Toluolsulfinsäureazid und gelangten zu $[MoCl_4(NPrPh_2)(OPrPh_2)]$.

Eine vollständige Umsetzung des $NbCl_4N_3$ mit PPh_3 zum $[Nb(NPPh_3)Cl_4]$ läßt sich nicht erreichen. Am Ende der Reaktion bildet sich neben der intensiv gelb gefärbten Lösung des Produktes ein weißer Bodenkörper, den auch andere Autoren bei der Reaktion von Aziden mit Triphenylphosphin beobachteten und u.a. als die Ausgangsmetallchloride identifizierten.

Das Reaktionsprodukt, das in 1.2-Dichlorethan weniger gut löslich ist, als die Ausgangskomponenten, erhält man als mikrokristallines, gelbes Pulver nach dem Einengen der Lösung. Jedoch muß auf völligen Ausschluß von Feuchtigkeitsspuren geachtet werden, da $[Nb(NPPh_3)Cl_4]$ besonders in Lösung rasch hydrolysiert.

Führt man die Reaktion unter Eiskühlung durch, so kann man ein instabiles "STAUDINGER-ADDUKT" beobachten, das sich durch eine kurzzeitige, intensintensive Rotfärbung der Lösung zu erkennen gibt. Bei Zimmertemperatur verschwindet die rote Farbe des Zwischenproduktes sofort unter Bildung von $[Nb(NPPh_3)Cl_4]$ und Stickstoff. Aufgrund seiner thermischen Instabilität konnte die genaue Struktur des Zwischenkomplexes noch nicht geklärt werden.

Da $NbCl_4N_3$ in 1.2-Dichlorethan bei Abwesenheit des Phosphins längere Zeit stabil ist und es keine Reaktion analog des VCl_4N_3 zum Cl_3VNCl unter Stickstoff-Abspaltung eingeht, muß man annehmen, daß die Zersetzung des Azids durch die Anlagerung der "LEWIS-BASE" ausgelöst wird.

2.1.1.1. Kristalldaten und Raumgruppe von $[Nb(NPPh_3)Cl_4 \cdot 1/2C_2H_4Cl_2]$

Gut ausgebildete Einkristalle von Niob-(triphenylphosphinimin)-tetrachlorid erhält man aus einer gesättigten Lösung der Verbindung in 1.2-Dichlorethan nach einigen Tagen im Kühlschrank.

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Kristalle mußten diese unter Schutzgas ausgesucht und in dünne Glaskapillaren, die innen mit einem Paraffinfilm überzogen waren, abgefüllt werden. Nach kurzem, gelindem Erwärmen der Glaskapillaren über den Schmelzpunkt des Paraffins und anschließendem Abkühlen wird eine ausreichende Haftung der Kristalle in den Glaskapillaren erreicht und somit eine Dejustierung während der Röntgenaufnahmen verhindert.

Das Kristallsystem und die Abmessungen der Elementarzelle wurden mit BÜRGER-Präzessionsdiagrammen um [001] und [100] von jeweils mehreren Schichtlinien mit Mo-K_α-Strahlung bestimmt.

Die beobachtete Symmetrie 2/m und die systematischen Auslöschungen:

hkl: nur mit $h+k = 2n$ und
h0l: nur mit $l = 2n$ vorhanden,

führten auf die monoklinen Raumgruppen Cc (Nr. 9) oder C 2/c (Nr. 15) [73], zwischen denen erst im Verlauf der Strukturbestimmung zugunsten der zentrosymmetrischen Raumgruppe C 2/c entschieden werden konnte.

Die genauen Gitterkonstanten wurden mithilfe des Einkristalldiffraktometers CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS aus 25 genau vermessenen Reflexen ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert:

a = 1963(1) pm
b = 1374(1) pm
c = 1876(1) pm
β = 119,16(5)°

Das Volumen der Elementarzelle ergab sich zu V = 4419·10^6 pm^3. Mithilfe der Methode von C.J.E. KEMPSTER und H. LIPSON [22], zur Abschätzung der Zahl der Atome in der Elementarzelle eines organischen Kristalls, ergab sich für $[Nb(NPPh_3)Cl_4]$ die Zahl von etwa 250 Atomen und damit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

2.1.1.2. Gewinnung der Reflexintensitäten

Auf dem Einkristalldiffraktometer wurden zur Strukturbestimmung 4291 Reflexe im Beugungswinkelbereich von θ = 3 bis 20° registriert. Die gewonnenen Reflexintensitäten wurden in Bezug auf die Vorpolarisation des Graphitmonochromators und den LORENTZ- und Polarisationsfaktor korrigiert. Nach der Mittelung der symmetrieabhängigen Reflexe, wurden die so intensitätsschwachen Reflexe, die sich vom Untergrund nicht abhoben und als nicht beobachtet gewertet wurden, abgezogen. Es resultierten 1871 symmetrieunabhängige Reflexe.

2.1.1.3. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des Niob-(triphenylphosphinimin)-tetrachlorid $[Nb(NPPh_3)Cl_4 \cdot 1/2C_2H_4Cl_2]$ (Ph = Phenyl)

Das Strukturmodell ergab sich aus einer PATTERSON- und anschließenden Differenzfourier-Synthesen. Der PATTERSON-Synthese konnten mithilfe der HARKER-Symmetrien für die Raumgruppe C 2/c die Koordinaten des Niobs entnommen werden. Bereits nach einer ersten Verfeinerung der Koordinaten des

Schweratoms (R-Wert = 50,9 %)* werden 4 Chlor-, 1 Phosphor- sowie mehrere Kohlenstoffatome der Phenylringe aufgefunden. Nach der Verfeinerung aller Atome des $[Nb(NPPh_3)Cl_4]$-Moleküls mit isotropen Temperaturfaktoren $U = \exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda)$ wurden die zusätzlich in die Elementarzelle eingelagerten 1.2-Dichlorethanmoleküle aufgefunden und mit in die Verfeinerung einbezogen. Aufgrund der Tatsache, daß diese unkoordiniert in der Elementarzelle vorliegen, ergaben sich für ihre Atome relativ hohe Temperaturfaktoren. Bei der anschließenden Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren wurden daher die Kohlenstoffatome der Solvatmoleküle nur isotrop behandelt. Die Rechnung führte so auf einen Gütefaktor von R = 4,8 % . In diesem Stadium der Verfeinerung konnten alle Wasserstoffatome des Phosphinliganden einer weiteren Differenzfourier-Synthese entnommen werden. Sie wurden mit festen, isotropen Temperaturfaktoren von $U = 650\ pm^2$ berücksichtigt. Der Gütefaktor verbesserte sich dabei auf den endgültigen Wert von R = 3,5 %. Für die Wasserstoffatome der Solvatmoleküle konnte keine signifikante Elektronendichte beobachtet werden. Sie wurden daher bei der Rechnung unberücksichtigt gelassen.

Die Ortskoordinaten sind in Tabelle 1, die anisotropen Temperaturparameter der Atome in Tabelle 2 angegeben. Tabelle 3 enthält die Abstände und Winkel.

Eine Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und der berechneten (F_c) Strukturfaktoren befindet sich in der Anlage zu dieser Arbeit (Kapitel 4. Tabelle 25). Der Berechnung liegen die Strukturparameter aus den Tabellen 1 und 2 sowie die Atomformfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN [23] zugrunde.

Die Anlage zu dieser Arbeit kann bei Herrn Prof. Dr. J. STRÄHLE, Institut für Anorg. Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18 eingesehen werden.

*R ist definiert als: $R = [\Sigma||F_o|-|F_c||]\cdot 100/\Sigma|F_c|$

Tab. 1 Atomkoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten von $[Nb(NPPh_3)Cl_4 \cdot 1/2C_2H_4Cl_2]$ in der Raumgruppe C2/c sowie individuelle, isotrope Temperaturparameter U der Atome. Die Parameter U entsprechen dem Ansatz: $\exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2)$ und sind in $pm^2 \cdot 10^{-1}$ angegeben. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

Atom	x/a	y/b	z/c	U
Nb	0.46148(3)	0.60919(5)	0.41518(4)	31(1)
Cl(1)	0.4084(1)	0.4624(1)	0.4455(1)	38(1)
Cl(2)	0.5464(1)	0.7334(1)	0.4212(1)	59(1)
Cl(3)	0.4372(1)	0.6926(1)	0.5109(1)	60(1)
Cl(4)	0.5079(1)	0.5075(1)	0.3485(1)	61(1)
N	0.3743(3)	0.6443(4)	0.3266(3)	38(3)
P	0.2917(1)	0.6586(1)	0.2419(1)	33(1)
C(1)	0.2680(4)	0.5508(5)	0.1814(4)	35(4)
C(2)	0.2092(4)	0.4896(5)	0.1743(4)	49(5)
C(3)	0.1922(4)	0.4070(6)	0.1264(5)	57(4)
C(4)	0.2318(5)	0.3864)5)	0.0860(4)	50(5)
C(5)	0.2894(5)	0.4470(6)	0.0932(5)	60(6)
C(6)	0.3089(4)	0.5295(5)	0.1408(4)	48(5)
C(7)	0.3034(4)	0.7560(5)	0.1862(4)	34(4)
C(8)	0.3690(4)	0.8155(4)	0.2211(4)	44(5)
C(9)	0.3769(4)	0.8890(5)	0.1770(5)	51(5)
C(10)	0.3198(5)	0.9045(5)	0.0965(5)	55(5)
C(11)	0.2561(4)	0.8480(5)	0.0621(4)	47(5)
C(12)	0.2470(4)	0.7714(5)	0.1056(4)	43(5)
C(13)	0.2173(4)	0.6866(4)	0.2681(4)	38(4)
C(14)	0.2186(4)	0.6402(5)	0.3343(4)	46(5)
C(15)	0.1615(5)	0.6613(6)	0.3538(5)	60(5)
C(16)	0.1064(4)	0.7269(6)	0.3118(5)	58(5)
C(17)	0.1035(4)	0.7747(6)	0.2469(5)	54(5)
C(18)	0.1604(4)	0.7536(5)	0.2236(4)	48(5)
C(L)	0.486(1)	0.044(1)	0.489(1)	149(5)
Cl(L)	0.4984(2)	0.0348(3)	0.3882(2)	119(2)

Fortsetzung der Tab. 1

Atom	x/a	y/b	z/c	U
H(1)	0.179	0.498	0.200	65
H(2)	0.142	0.359	0.122	65
H(3)	0.223	0.324	0.053	65
H(4)	0.322	0.426	0.073	65
H(5)	0.347	0.564	0.053	65
H(6)	0.411	0.803	0.204	65
H(7)	0.426	0.937	0.204	65
H(8)	0.325	0.959	0.067	65
H(9)	0.219	0.860	0.008	65
H(10)	0.203	0.730	0.082	65
H(11)	0.258	0.587	0.360	65
H(12)	0.164	0.624	0.397	65
H(13)	0.069	0.745	0.328	65
H(14)	0.065	0.825	0.217	65
H(15)	0.156	0.784	0.179	65

Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert und sind deshalb ohne Standardabweichungen angegeben.

Tab. 2 Anisotrope Temperaturparameter der Atome von $[Nb(NPPh_3)Cl_4 \cdot 1/2C_2H_4Cl_2]$ in $pm^2 \cdot 10^{-1}$. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nb	30(0)	33(0)	30(0)	5(0)	11(0)	0(0)
Cl(1)	33(1)	43(1)	40(1)	8(1)	10(1)	-7(1)
Cl(2)	50(2)	56(2)	71(2)	22(1)	12(1)	-16(1)
Cl(3)	80(2)	53(2)	48(2)	-1(1)	30(1)	14(1)
Cl(4)	62(2)	71(2)	49(2)	3(1)	35(1)	9(1)
N	39(3)	40(4)	33(3)	7(3)	15(3)	1(3)
P	31(1)	36(1)	31(1)	6(1)	11(1)	2(1)

Fortsetzung der Tabelle 2

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(1)	32(5)	38(5)	35(5)	6(4)	10(4)	3(4)
C(2)	55(5)	37(6)	56(5)	-2(5)	26(5)	-4(5)
C(3)	55(6)	49(6)	69(6)	4(5)	21(5)	-9(5)
C(4)	65(6)	40(6)	43(6)	0(6)	14(5)	4(5)
C(5)	70(6)	55(6)	54(6)	3(5)	31(5)	9(5)
C(6)	48(5)	49(6)	50(5)	3(4)	23(5)	4(4)
C(7)	38(4)	30(4)	35(5)	9(4)	15(4)	12(4)
C(8)	46(5)	45(5)	39(5)	0(4)	18(4)	0(4)
C(9)	49(5)	43(5)	60(6)	4(4)	25(5)	-13(4)
C(10)	67(6)	41(5)	56(6)	12(4)	44(5)	4(5)
C(11)	58(5)	46(5)	36(5)	10(4)	27(4)	9(4)
C(12)	47(5)	46(5)	37(5)	5(4)	19(4)	3(4)
C(13)	34(4)	41(4)	39(4)	3(4)	14(4)	3(4)
C(14)	51(5)	41(5)	46(5)	12(4)	24(4)	6(4)
C(15)	61(5)	65(6)	53(5)	7(5)	40(5)	4(5)
C(16)	47(5)	66(5)	60(5)	-6(5)	31(5)	0(5)
C(17)	37(6)	56(6)	64(5)	5(5)	14(5)	9(4)
C(18)	37(5)	56(5)	49(5)	13(4)	18(4)	9(4)
Cl(L)	101(2)	133(3)	124(3)	-20(2)	68(2)	-5(2)

Tab. 3 Abstände und Winkel im $[Nb(NPPh_3)Cl_4 \cdot 1/2C_2H_4Cl_2]$. Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten von Tab. 1 und 2 zugrunde. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 2. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

Abstände in pm					
Nb	- Cl(1)	246,2(3)	Nb	- N	177,6(8)
Nb	- Cl(1)'	279,6(3)	P	- N	163,7(9)
Nb	- Cl(2)	234,9(3)	P	- C(1)	178,4(11)
Nb	- Cl(3)	236,7(3)	P	- C(7)	178,0(11)
Nb	- Cl(4)	233,7(3)	P	- C(13)	179,5(11)

Fortsetzung der Tabelle 3

Abstände in pm			
Mittelwert der C - C - Abstände	137(1)		
Mittelwert der C - H - Abstände	95(10)		
C(L) - C(L)'	142(4)		
C(L) - Cl(L)	197(3)		
Winkel in Grad			
Nb - N - P	171,1(6)	Cl(1) - Nb - Cl(3)	87,5(1)
Cl(1) - Nb - Cl(2)	162,7(1)	Cl(2) - Nb - Cl(3)	90,7(1)
Cl(3) - Nb - Cl(4)	166,3(1)	Cl(1) - Nb - Cl(4)	87,3(1)
Cl(1)' - Nb - N	178	Cl(2) - Nb - Cl(4)	90,5(1)
Cl(1) - Nb - N	96,6(3)	N - P - C(1)	110,2(5)
Cl(2) - Nb - N	100,7(3)	N - P - C(7)	108,1(5)
Cl(3) - Nb - N	96,9(3)	N - P - C(13)	108,2(5)
Cl(4) - Nb - N	96,3(3)		
Cl(L) - C(L) - C(L)'	144		

2.1.1.4. Diskussion der Struktur von $[Nb(NPPh_3)Cl_4 \cdot 1/2C_2H_4Cl_2]$

Das Niob-(triphenylphosphinimin)-tetrachlorid liegt in der Kristallstruktur dimer vor (Abb. 2). Die Monomeren sind über asymmetrische Chlorbrücken verknüpft, wobei jedes Niobatom die bevorzugte Koordinationszahl sechs in Form eines verzerrten Oktaeders erreicht. Die längere Nb-Cl-Bindung in der Chlorbrücke befindet sich in trans-Position zur Phosphinimingruppe, die über das Stickstoffatom an das Niob gebunden ist. Die Dimeren besitzen Zentrosymmetrie. Demgemäß sind die sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphiniminliganden räumlich günstig, einander gegenüberliegend angeordnet.

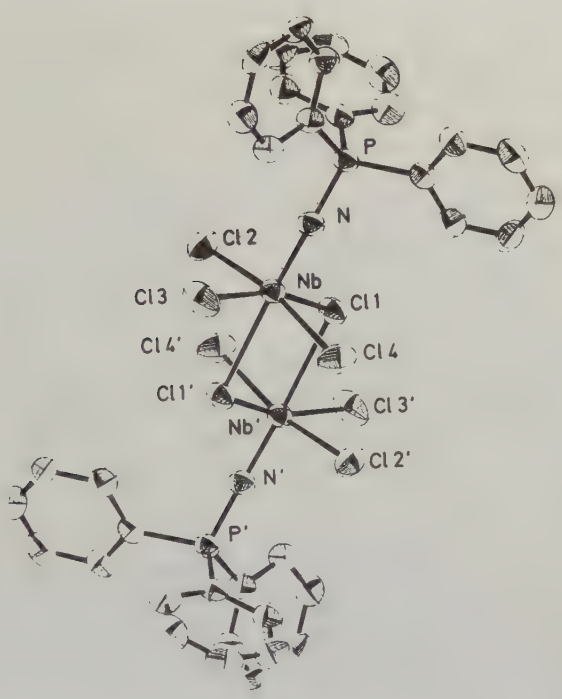


Abb. 2 Darstellung eines $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$-Dimeren in Projektion parallel [010]. Die Ellipsoide der thermischen Vibration repräsentieren denjenigen Raum, in dem sich die Atomschwerpunkte mit einer Wahrscheinlichkeit von 80 % aufhalten.

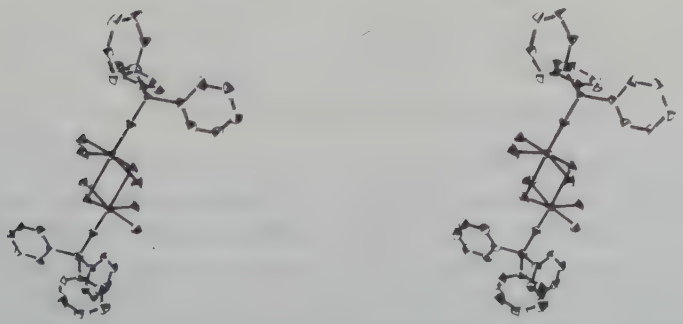


Abb. 3 Stereoskopische Darstellung eines $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$-Dimeren

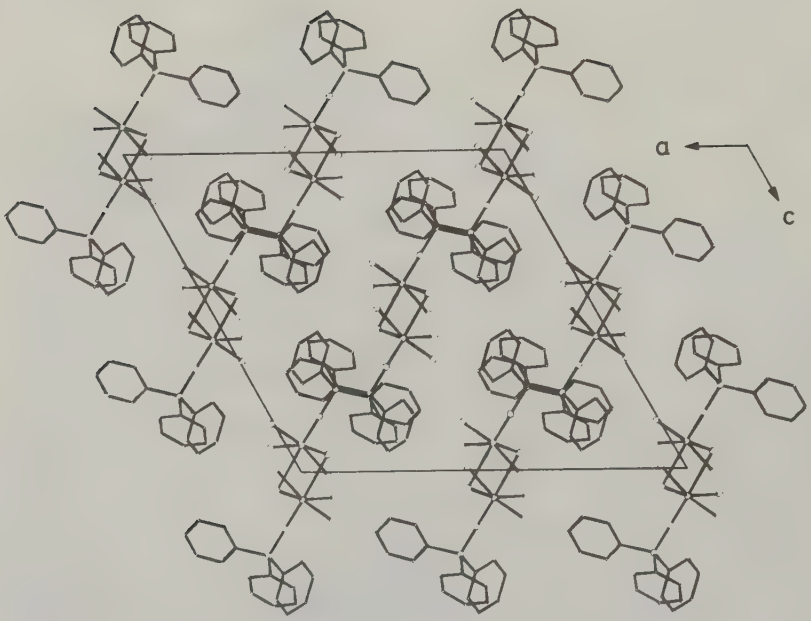


Abb. 4 Darstellung eines Ausschnitts aus der Elementarzelle des $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2 \cdot 1/2C_2H_4Cl_2$. Die Abbildung zeigt eine Projektion parallel [010]. Die Solvatmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Der interessanteste Aspekt der Struktur des $[Nb(NPPh_3)Cl_4]$ ergibt sich aus der Geometrie der Nb-N-P-Gruppierung und den daraus resultierenden Bindungsverhältnissen. Der Bindungswinkel Nb-N-P ist mit 171° (Tab. 3) nahe beim theoretischen Wert für eine sp-Hybridisierung des Stickstoffs.

Der Abstand Nb-N (178 pm, Tab. 3) ist deutlich kürzer als der Erwartungswert für eine kovalente Einfachbindung, der nach L. PAULING [24] bei etwa 208 pm liegt. Entsprechend lange Einfachbindungsabstände werden beispielsweise auch im Pentakisdimethylaminatoniob(V) [25] (Abstand Nb-N: 198 bis 204 pm) oder im Oxopentathiocyanatoniobat (V) [26] (Abstand Nb-N: 203 bis 227 pm) aufgefunden. Der im $[Nb(NPPh_3)Cl_4]$ gemessene

Nb-N-Abstand spricht eindeutig für eine Nb-N-Doppelbindung, die nach PAULING [24] etwa 184 pm lang sein sollte. Ein vergleichbar kurzer Nb-N-Abstand wurde von FINN [27] im $[Nb_2Cl_8(CH_3CN)_2C_2H_6N_2]^{2-}$-Anion (Abstand Nb-N: 175 pm) aufgefunden und ebenfalls mit einer Doppelbindung gedeutet.

Der N-P-Abstand in der Phosphinimingruppe beträgt 164 pm. Er muß ebenfalls mit einem Mehrfachbindungsanteil begründet werden. Für eine N-P-Einfachbindung ist nach PAULING [24] ein Abstand von etwa 180 pm zu erwarten. Die experimentell bestimmten Bindungslängen, z. B. in Phosphoramiden, betragen im Mittel 170 pm, wie das Beispiel des $P[N(CH_3)_2]_3$ [28] zeigt. In Cyclophosphazenen, in denen P-N-Mehrfachbindungsanteile diskutiert werden müssen, liegen die P-N-Abstände bei etwa 160 pm [29, 30].

Ein Komplex mit einem ebenfalls nahezu linearen Metall- Stickstoff-Phosphor-System (Winkel M-N-P = 175°) wurde durch die Röntgenstrukturanalyse von PHILLIPS und SKAPSKI [31, 32] an einer von PAWSON und GRIFFITH [18 - 20] veröffentlichen Verbindung, dem Trichloro-(diethylphenylphosphinimin)-bis(diethylphenylphosphin)Ruthenium(IV) $[Ru(NPEt_2Ph)Cl_3(PEt_2Ph)_2]$ aufgefunden. Der Ru-N-Abstand ist mit 184 pm nur unwesentlich länger, er entspricht genau dem nach PAULING erwarteten Wert für eine Doppelbindung, der N-P-Abstand ist mit 158 pm etwas kürzer als beim $[Nb(NPPh_3)Cl_4]$.

Tab. 4 Metall-Stickstoff- und Stickstoff-Phosphor-Abstände in pm; Metall-Stickstoff-Phosphor-Winkel, die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurden in Grad

Verbindung	M-N	N-P	Winkel	Lit.
$[Nb_2Cl_8(CH_3CN)_2C_2H_6N_2]^{2-}$	175	-	-	[27]
$[Ru(NPEt_2Ph)Cl_3(PEt_2Ph)_2]$	184	158	175	[31, 32]
$P[N(CH_3)_2]_3$	-	170	-	[28]
$[Nb(NMe_2)_5]$	198-204	-	-	[25]
$[Nb(NC_5H_{10})_5]$	199-206	-	-	[25]
$[NbO(NCS)_5]$	203-227	-	-	[26]

Fortsetzung der Tabelle 4

Verbindung	M-N	N-P	Winkel	Lit.
$[(CH_3)_8P_4N_4]$	-	159	-	[29]
$[Ph_2Cl_4P_3N_3]$	-	161	-	[30]
$[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$	178	164	171	[14] d.A.
$[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$	180	159	177	d.A.
$[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$	197	156	162	d.A.
Cl_3VNCl	164	159*	175*	[1]
(*N-Cl-Abstand und V-N-Cl-Winkel)				

Nach einem von PHILLIPS und SKAPSKI [31] für das Trichloro-(diethylphenylphosphinimin)-bis-(diethylphenylphosphin) Ruthenium(IV) entwickelten Bindungskonzept, das sich auf eine von CRUICKSHANK [35] beschriebene d_π-p_π-Überlappung am $[PO_4]^{3-}$ stützt, kann das Metall-Stickstoff-Phosphor-Bindungssystem folgendermaßen beschrieben werden.

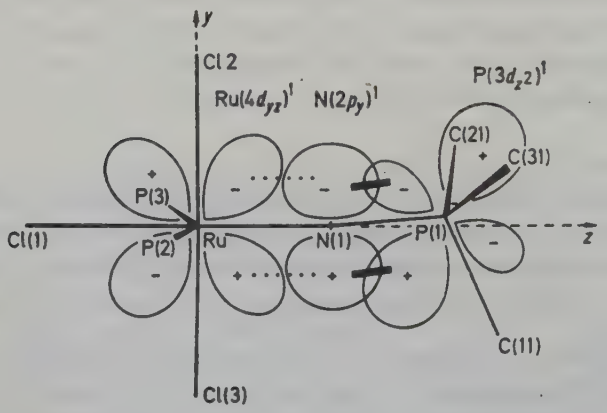


Abb. 5 Schematische Darstellung der im Ru-N-P-System zur π-Bindung benützten Orbitale. Der Übersichtlichkeit halber ist das $Ru(4d_{xy})$- und das $N(2p_x)$-Orbital weggelassen.

Die vier sp^3-Hybridorbitale des Phosphors gehen vier σ-Bindungen ein: drei zu den Resten am Phosphor und eine zum Stickstoffatom. Dabei verbleibt ein Elektron in einem d-Orbital. Der sp-hybridisierte Stickstoff benützt seinerseits die sp-Hybridorbitale zu zwei Einfachbindungen: eine zum Phosphor, die andere zum Ruthenium. Drei Elektronen verbleiben am Stickstoff: zwei im $(2p_x)$- und eines im $(2p_y)$-Orbital. Damit kann eine d_π-p_π-Überlappung zwischen dem $(2p_y)$-Orbital des Stickstoffs und dem $(3d_z2)$-Orbital des Phosphors erfolgen.

Für diese Überlappung ist eine leichte Auslenkung des Phosphoratoms in y-Richtung notwendig, um eine günstige Überlappung der positiven und negativen Orbital-Wellenfunktionen des $(3d_z2)$-Orbitals des Phosphors mit dem $(2p_y)$-Orbital des Stickstoffs zu erreichen. Diese Auslenkung ist eine gute Erklärung für die Nichtlinearität der Metall-Stickstoff-Phosphor-Gruppe und den daraus resultierenden Winkel am Stickstoffatom. In Übereinstimmung mit dieser Annahme ist z.B. in einer Verbindung wie dem $[(Me_2N)_3Ta{\equiv}NBut]$ [36], das ebenfalls einen Rest am Stickstoff trägt, die Ta-N-R-Gruppe völlig linear, da keine d-Orbitale an der N-But-Bindung beteiligt sein können. Auch beim $[Br_5Ta{=}N{=}TaBr_5]^{3-}$-Anion [37] stellt man eine strenge Linearität der Ta=N=Ta-Gruppe fest, da hier ebenfalls keine (d_z2)-Orbitale zur Ausbildung der π-Bindungen benützt werden.

PHILLIPS und SKAPSKI [31] nehmen aufgrund des beobachteten Paramagnetismusses von 2,8 B.M., die folgende Elektronen-Konfiguration für das Ruthenium an: $[Kr]^{36}(4d_{xy})^2(4d_{yz})^1(4d_{xz})^1$. Eine Betrachtung der Positionen der Liganden am Phosphor und Ruthenium,liefert für die Kombination des $(4d_{yz})$-Orbitals des Rutheniums und dem positiven Orbitallappen des $(3d_z2)$-Orbitals des Phosphors, lediglich einen Winkel von 11° gegeneinander, wobei das $(2p_y)$-Orbital des Stickstoffs eine optimale Position zwischen den beiden einnehmen kann. Damit besteht die Möglichkeit einer π-Bindung zwischen dem $Ru(4d_{yz})^1$- und dem $N(2p_y)^1$-Orbital und man erhält für das Gesamtsystem der Ru-N-P-Gruppe eine "drei-Elektronen-Dreizentren-Bindung" mit Bindungsordnungen von:

Ru-N >1 und P-N <2. Das freie Elektronenpaar am Stickstoff verbleibt im ($2p_x$)-Orbital und wird nicht mit an den Bindungen beteiligt.

Im Gegensatz zum $[Ru(NPEt_2Ph)Cl_3(PEt_2Ph)]$, bei dem die Ruthenium-Stickstoff-π-Bindung durch das einfach besetzte ($4d_{yz}$)-Orbital des Rutheniums und das einfach besetzte ($2p_y$)-Orbital des Stickstoffs möglich ist, besitzt das Niob(V) kein einsames Elektron mehr, so daß das vorliegende Bindungskonzept nicht ohne Abstriche auf den vorliegenden Fall des $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ übernommen werden kann. Eine Donor-π-Bindung des doppelt besetzten ($2p_x$)-Orbitals des Stickstoffs in das leere ($4d_{xz}$)-Orbital des Niobs, führt zu einer ebensoguten Überlappung der Orbitale und einer Verstärkung der Nb-N-Bindung, während die Bindungsverhältnisse des N-P-Systems auch hier zutreffen und den Metall-Stickstoff-Phosphor-Winkel erklären.

Als abschließendes Bild ergibt sich für die aufgefundene Geometrie der Nb-N-P-Gruppierung das folgende Bild: Das Stickstoffatom der Phosphinimingruppe ist sp-hybridisiert und ist sowohl mit dem Niob, als auch mit dem Phosphor durch eine Doppelbindung verknüpft. Offensichtlich wird das freie Elektronenpaar des Iminstickstoffes, wie im erwähnten Cl_3VNCl [1] und in anderen Metalliminen [33, 34], aufgrund des Elektronenbedarfes des Metallatoms, mit an der Niob-Stickstoff-Bindung beteiligt. Für die Niob-Stickstoff-Bindung ergibt sich damit eine Bindungsordnung von ≥2 und für die Stickstoff-Phosphor-Bindung eine solche von ≤2.

Die Niob-Chlor-Abstände zu den endständigen Atomen Cl(2), Cl(3) und Cl(4) entsprechen mit 234 bis 237 pm (Tab. 3) kovalenten Einfachbindungen. Die Bindung zu Cl(1) ist naturgemäß mit 246 pm etwas länger, da dieses Atom die Brückenfunktion ausübt. Der Abstand des Atomes Cl(1) zum Atom Nb' (Abb. 2) ist mit 280 pm sehr lang. Offenbar liegt ein "TRANS-EFFEKT" der Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung vor. Dieser Effekt ist schon lange bekannt [38] und wurde auch im $[Nb_2Cl_8(CH_3CN)_2C_2H_6N_2]^{2-}$-Anion [27] nachgewiesen, bei dem das trans-ständige Lösungsmittelmolekül mit einem

Niob-Stickstoff-Abstand von 241 pm, ähnlich schwach gebunden ist.

Innerhalb des Triphenylphosphins liegen alle Abstände und Winkel im erwarteten Bereich. Die P-C-Abstände betragen im Mittel 178,6 pm. Die C-C-Abstände schwanken zwischen 133 und 142 pm, mit einem Mittelwert von 137 pm.

Die in die Kristallstruktur eingelagerten 1.2-Dichlorethan-Solvat-Moleküle sind nicht an die $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$-Dimeren koordiniert. Ihre kristallographische Punktsymmetrie ist c_i. Hieraus resultiert der sterisch günstigste Bau der Moleküle in der Staffelform mit den beiden Chloratomen in "trans"-Anordnung. Die gefundenen Abstände (C-C = 142 pm und C-Cl = 197 pm) weichen relativ stark von den Erfahrungswerten ab. Man muß jedoch berücksichtigen, daß die Atomlagen der unkoordinierten Solvatmoleküle nur ungenau bestimmt werden konnten.

Unter der Annahme, daß $NbCl_4N_3$ isotyp zum $TaCl_4N_3$ kristallisiert und 2 $NbCl_4N_3$-Monomere über die α-Stickstoffatome der Azidgruppe zu dimeren Molekülen verknüpft sind (ähnliche dimere Moleküle wurden nicht nur beim $TaCl_4N_3$ [2] gefunden, sondern auch in Verbindungen wie $(BCl_2N_3)_3$ [39, 40] und $(SbCl_4N_3)_2$ [41, 42]), kann der Reaktionsmechanismus des $NbCl_4N_3$ über ein "STAUDINGER-ADDUKT" $[NbCl_4(N_3PPh_3)]_2$ zum $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ damit erklärt werden, daß nach dem Angriff der "LEWIS-BASE" am γ-Stickstoffatom der Azidgruppe, die Dimeren $[NbCl_4N_3]_2$ in monomere Einheiten zerfallen. Nach der Abspaltung der β- und γ-Stickstoffatome als N_2-Molekül füllen die Niobatome ihr entstandenes Elektronendefizid durch die Dimerisierung über Chloratome auf und bilden die in Abb. 2 dargestellten Moleküle.

Es kann jedoch noch ein weiterer Reaktionsmechanismus diskutiert werden, der von einer anderen Struktur des $NbCl_4N_3$ ausgeht. Dieser beruht auf der Annahme, daß sich die Struktur des $NbCl_4N_3$ von der Kristallstruktur des $NbCl_5$ [43] ableitet, das über Chlorbrücken zu dimeren Molekülen verknüpft ist. In Anlehnung an die Strukturen der folgenden Verbindungen

mit endständigen Azidgruppen ($[Zn(NH_3)_2(N_3)_2]$ [44], $[AsPh_4]_2[Fe(N_3)_5]$ [45] und $[Ru(N_2)(H_2NC_2H_4NH_2)_2N_3]^+$ [46]) könnten die beiden Azidgruppen "trans" zu den Chlorbrücken angeordnet sein. Das daraus resultierende "STAUDINGER-ADDUKT" würde bereits die Chlorbrücken enthalten und unter Abspaltung der β- und γ-Stickstoffatome als N_2-Molekül direkt in das dimere $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ übergehen.

Ein Vergleich mit der Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3, bei der unter anderem ein zum $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ analoges $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$ [d.A.] entsteht, läßt den ersten Reaktionsweg als wahrscheinlicher erscheinen. Damit sollte auch das $NbCl_4N_3$ dieselbe Struktur wie das $TaCl_4N_3$ [2] besitzen, d. h. über die α-Stickstoffatome der Azidgruppe zu dimeren Molekülen verknüpft sein.

2.1.1.5. Schwingungsspektrum von $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$

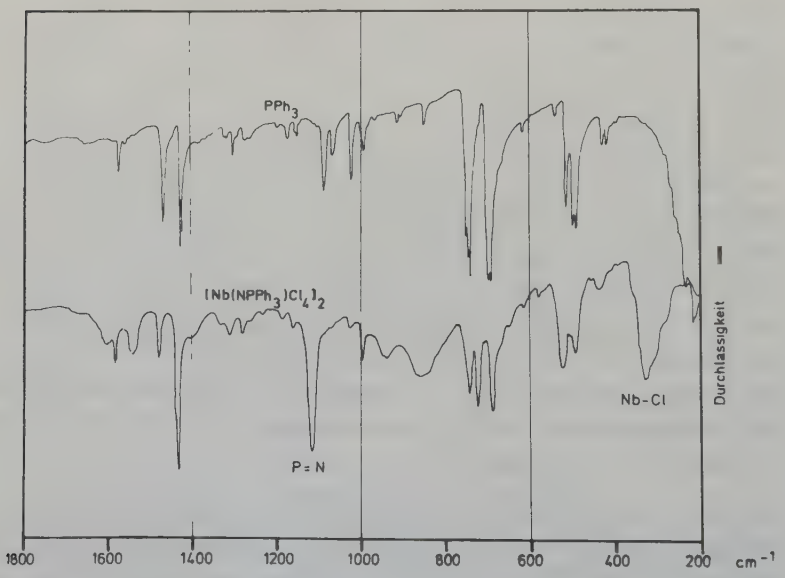


Abb. 6 IR-Spektren von PPh_3 (als KBr-Pressling) und $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ (als Film auf CsJ-Fenstern) im Bereich von 200 bis 1800 cm^{-1}.

Tab. 5 Charakteristische Valenzschwingungsfrequenzen ν der funktionellen Gruppe (P=N) in cm^{-1}, nach steigenden Wellenzahlen geordnet

Verbindung	ν(P=N)	Lit.
$[C(N{=}PCl_3)_3]^+[SbCl_6]^-$	1004/1016	[47]
$[TiCl_2(NPPh_3)_2]$	1090/1110	[48]
$[Ru(NPPh_3)Cl_3(PPh_3)_2]Me_2CO$	1108	[19]
$[VCl_3(NPPh_3)_2]$	1110/1080	[48]
$[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$	1114	d. A.
$[VOCl_2(NPPh_3]$	1115/1095	[48]
$[TiCl(NPPh_3)(S_2CNEt_2)_2]$	1115/1135	[48]
$[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$	1117	[14] d. A.
$[VOCl(NPPh_3)_2]$	1120	[48]
$[Os(NPPh_3)Cl_3(PPh_3)_2]Me_2CO$	1127	[19]
$[MoCl_4(NPPrPh_2)(OPPrPh_2)]$	1128	[21]
	(P=O 1093)	
$[Ph_3P{=}NSO_2C_6H_4{-}CH_3{-}(p)]$	1147	[15]
$[Ti(\eta^5{-}C_5H_5)Cl_2(NPPh_3)]$	1150	[49]
$[Ph_3P{=}NH)_2Mo(CO)_4]$	1153	[17]
$[Ph_3P{=}NH)_2W(CO)_4]$	1158	[17]
$[Ph_3Sn{-}N{=}PPh_3]$	1160-1170	[12]
$[Ru(NPEt_2Ph)Cl_3(PEt_2Ph)_2]$	1165	[19]
$[Ph_3P{=}NH]$	1193	[17]
$[Cl_3P{=}N{-}SO_2C_6H_4{-}CH_3{-}(p)]$	1199	[50]
$[Os(NPEt_2Ph)Cl_3(PEt_2Ph)_2]$	1204	[19]
$[Ph_3P{=}N{-}N{-}N{-}SO_2C_6H_4{-}CH_3{-}(p)]$	1230	[15]
$[Ph_3Si{-}N{=}PPh_3]$	1260	[10]
$[Ph_3SiN_3PPh_3]$	1260	[10]
$[Ph_3Ge{-}N{=}PPh_3]$	1274	[10]
$[Ph_3P{=}N{-}Ph]$	1344	[50]

(Ph = Phenyl, Et = Ethyl)

Das auffälligste Merkmal des IR-Spektrums von $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ ist das Auftreten der P=N-Valenzschwingungsfrequenz bei $\nu = 1117\ cm^{-1}$, die in den Ausgangskomponenten ($NbCl_4N_3$ und PPh_3) nicht vorhanden ist und durch Vergleich mit P=N-Valenzschwingungsfrequenzen in der Literatur (vgl. Tab. 5) eindeutig zugeordnet werden konnte. Außer den Absorptionsbanden des PPh_3, die durch Vergleich mit dem IR-Spektrum des freien Liganden zugeordnet werden können, treten bei $\nu = 325\ cm^{-1}$ die Valenzschwingungsfrequenzen der endständigen Metall-Chlor- und im Bereich knapp über $200\ cm^{-1}$ diejenigen der Metall-Chlor-Brückenbindungen auf. Die Metall-Stickstoff-Bindung macht sich durch eine breite Absorption bei $\nu = 860\ cm^{-1}$ bemerkbar.

2.1.1.6. Massenspektrometrische Untersuchung von $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$

Zur weiteren Charakterisierung von $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ wurde ein "FELD-DESORPTIONS-MASSENSPEKTRUM" [51] der Verbindung aufgenommen. Dies ist eine Methode, um gut lösliche, jedoch wenig flüchtige Molekülverbindungen oder gar Salze, der Massenspektrometrie zugänglich zu machen und sie unter schonenderen Bedingungen, als bei der "ELEKTRONENSTOSS-MASSENSPEKTROMETRIE", zu ionisieren. Bei der FD-Methode wird auf einem Wolframdraht, der mit winzigen Graphit-Mikronadeln überzogen ist, ein Film der in der möglichst konzentrierten Lösung vorliegenden Verbindung erzeugt. Anschließend setzt man den präparierten Draht im Hochvakuum einem starken elektrischen Feld aus. Damit erreicht man, daß beim Hochheizen des Fadens die Verbindung bereits ionisiert vorliegt und im Massenspektrum registriert werden kann.

Das Isotopenmuster für acht Chloratome des Molekülpeaks, im Bereich von 1018 bis 1034 m/e, wurde nicht gefunden. Es tritt jedoch bei 955 m/e ein schwaches Multiplett von Massenpeaks auf, das der Abspaltung von zwei Chloratomen aus dem Dimeren entspricht. Die Abspaltung von Chloratomen scheint beim

$[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ sehr leicht zu erfolgen. Auch die Masse des halben Moleküls konnte nicht beobachtet werden, während man für das halbe Molekül abzüglich eines Chloratoms, ein Multiplett von Massenpeaks findet.

Ein weiteres Multiplett bei 714 bis 721 m/e entspricht dem Fragment des Moleküls, das durch die Abspaltung einer $NPPh_3$-Gruppe und eines Chloratoms entstanden sein kann.

Bei 276 und 262 m/e erscheinen die Fragmente $NPPh_3$ und PPh_3.

Tab. 6 Beobachtete und berechnete Massenpeaks in m/e für $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ und Fragmente dieser Verbindung

Spezies	Massenpeaks		
	ber.	beob.	abgesp.
$[Nb(NPPh_3)^{37}Cl_4]_2$	1034	-	-
$[Nb(NPPh_3)^{35}Cl_4]_2$	1018	-	-
$[Nb(NPPh_3)^{37}Cl_3]_2$	960	956-960	$2\,^{37}Cl$
$[Nb(NPPh_3)^{35}Cl_3]_2$	948		
$[Nb_2(NPPh_3)^{37}Cl_7]$	721	714-721	$^{37}Cl + NPPh_3$
$[Nb_2(NPPh_3)^{35}Cl_7]$	707		
$[Nb(NPPh_3)^{37}Cl_4]$	517	-	-
$[Nb(NPPh_3)^{35}Cl_4]$	509	-	-
$[Nb(NPPh_3)^{37}Cl_3]$	480	473-478	^{37}Cl
$[Nb(NPPh_3)^{35}Cl_3]$	474		^{35}Cl
$[NPPh_3]$	276	276	-
$[PPh_3]$	262	262	-

Obwohl die "FELD-DESORPTIONS-MASSENSPEKTROMETRIE" diejenige Methode der massenspektrometrischen Untersuchungen ist, bei der am ehesten ein Molekülpeak aufgefunden wird [52], war

dies im Falle des $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ nicht der Fall. Daß aber Fragmente der Verbindung gefunden werden, die durch die Abspaltung von Chloratomen entstanden sind, ist ein typisches Kennzeichen der FD-Methode [53]. Ein weiterer Effekt, der bei FD-Massenspektren häufig beobachtet wird, daß nämlich doppelt geladene Ionen auftreten [54- 56], wird auch hier beobachtet, wenn man diesem Effekt das halbe Molekül zugrunde legt. Auch das Isotopenmuster der Chloratome spricht dafür, da die verschiedenen Massen nämlich im Abstand von 1 m/e auftreten.

2.1.2. Umsetzung von Niobtetrachloridazid $NbCl_4N_3$ mit Benzylidenbenzylamin Ph-CH=N-CH_2-Ph

Da bei der Reaktion von $NbCl_4N_3$ mit PPh_3 das "STAUDINGER-ADDUKT", d.h. der Anlagerungskomplex des Triphenylphosphins an die Azidgruppe des Niobtetrachloridazids unter Erhaltung der Azidgruppierung, nicht gefaßt werden konnte, wurde auf eine Verbindung ausgewichen, die anstelle des Phosphors, den zu keiner weiteren Doppelbindung mehr fähigen Stickstoff enthält. Durch die Verhinderung der Ausbildung einer Doppelbindung des γ-Stickstoffatoms der Azidgruppe zum Stickstoffatom der "SCHIFFSCHEN-BASE", sollte es möglich sein, die Zersetzung des Zwischenkomplexes zu verhindern, der im Falle der Reaktion mit PPh_3 nicht einmal IR-spektroskopisch gefaßt werden konnte, da schon bei Zimmertemperatur die Stickstoffentwicklung einsetzte und die rote Färbung des Anlagerungskomplexes verschwand.

Als geeignete, stickstoffhaltige Verbindung erschien eine "SCHIFFSCHE-BASE" vom Typ des Benzylidenbenzylamins [57], die außerdem noch zu einem konjugierten Doppelbindungssystem führen konnte.

Aufgrund von Farbveränderungen bei der Reaktion konnte angenommen werden, daß tatsächlich die "SCHIFFSCHE-BASE" mit $NbCl_4N_3$ reagiert. Ein definiertes Endprodukt der Reaktion konnte jedoch nicht isoliert, oder spektroskopisch untersucht werden. Die "SCHIFFSCHE-BASE" selbst, erwies sich als zu instabil, denn auch nach mehrmaliger Destillation im

Hochvakuum, war noch immer der Geruch des Benzaldehyds feststellbar, der als Ausgangskomponente zur Darstellung von Benzylidenbenzylamin Anwendung findet. Das Reaktionsprodukt von $NbCl_4N_3$ mit der "SCHIFFSCHEN-BASE" zersetzte sich ziemlich rasch, was an einer Verstärkung des Geruches nach Benzaldehyd und dem Ausfallen verschiedener undefinierter Zersetzungsprodukte abgelesen werden konnte.

2.1.3. Umsetzung von Niobtetrachloridazid $NbCl_4N_3$ mit Triphenylamin NPh_3

Die selben Überlegungen, die der Umsetzung von $NbCl_4N_3$ mit der "SCHIFFSCHEN-BASE" zugrunde lagen, lassen sich auch auf die Reaktion von $NbCl_4N_3$ mit NPh_3 anwenden. Diese Reaktion erschien vielversprechender, da das Triphenylamin ungleich stabiler als die "SCHIFFSCHE-BASE" ist und ihre Basizität die des Triphenylphosphins noch übertrifft und somit der Anlagerungskomplex leicht entstehen sollte. Auch ist das Triphenylamin aufgrund der Oktettregel und der daraus folgenden maximalen Vierbindigkeit des Stickstoffes nicht dazu befähigt, nach der Anlagerung an den γ-Stickstoff der Azidgruppe, eine Doppelbindung zu diesem auszubilden, der letzlich unter N_2-Abspaltung zum Phosphinimin führt.

Festes Triphenylamin wird in einem Mehrhalskolben vorgelegt und eine Lösung von $NbCl_4N_3$ in 1.2-Dichlorethan zugetropft. Nach wenigen Tropfen der Lösung begann sich diese intensiv rot zu färben und es fiel ein roter Niederschlag aus. Der Lösung wurden in unregelmäßigen Abständen Proben entnommen und IR-spektroskopisch untersucht.

Weiterhin wurde von dem in Lösung vorliegenden Produkt ein "FELD-DESORPTIONS-MASSENSPEKTRUM" angefertigt, um darüber eine Aussage machen zu können, ob der Anlagerungskomplex monomer oder dimer vorliegt oder vielleicht doch eine N_2-Abspaltung stattgefunden hat. Es tritt aber auch hier derselbe Effekt auf, der schon beim Massenspektrum des $[Nb(NPPh_3)Cl_4]$ beobachtet wurde, daß nämlich kein Molekülpeak beobachtet werden kann.

Ebenso wie das Massenspektrum lieferte das IR-Spektrum keine signifikanten Absorptionen, die etwas über die Struktur der Verbindung aussagen würden. Eine Azidschwingung in der Nähe von ν = 2100 cm^{-1}, die der Anlagerungskomplex von NPh_3 an $NbCl_4N_3$ aufweisen müßte, fehlt.

Es kann jedoch angenommen werden, daß wohl eine Anlagerung des NPh_3 an das $NbCl_4N_3$ stattfindet, jedoch Folgereaktionen ablaufen, die zu keinen einheitlichen Produkten führen. Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden.

Aus den obengenannten Gründen schien die Reaktion von $TaCl_4N_3$, welches selbst wesentlich stabiler als $NbCl_4N_3$ ist, mit NPh_3 zur Untersuchung des "STAUDINGER-ADDUKTES" als erfolgversprechender. Sie wird in einem späteren Kapitel dieser Arbeit besprochen.

2.1.4. Partielle Hydrolyse des Anlagerungskomplexes von Triphenylamin NPh_3 an Niobtetrachloridazid $NbCl_4N_3$

Beim Versetzen einer Lösung des in Kapitel 2.1.3. beschriebenen Anlagerungskomplexes von Triphenylamin an Niobtetrachloridazid mit wasserhaltigen Lösungsmitteln, wie nicht getrocknetem und destilliertem 1.2-Dichlorethan oder Aceton, färbt sich die zunächst tiefrote, undurchsichtige Lösung blau (vermutlich wird das Niob(V) leilweise reduziert). Nach einigen Tagen im Kühlschrank bildeten sich farblose, durchsichtige Einkristalle, die sich nach der Bestimmung der Gitterkonstanten in der "BÜRGER-Kamera" und einem Vergleich mit Literaturangaben [58] als $[(NH_4)NbCl_6]$ erwiesen.

2.2. Umsetzung von Tantaltetrachloridazid $TaCl_4N_3$ mit "LEWIS-BASEN"

Tantaltetrachloridazid $TaCl_4N_3$ wurde nach der Methode von A. SCHMIDT [3] aus $TaCl_5$ und getrocknetem Natriumazid NaN_3 in absolutem, mit Stickstoff gesättigtem 1.2-Dichlorethan hergestellt. Wie bei den Reaktionen mit $NbCl_4N_3$ wurde auf die Isolierung des explosiven $TaCl_4N_3$ als reine Substanz verzichtet. Auch hier konnten die Umsetzungen mit den "LEWIS-BASEN" im selben Lösungsmittel vorgenommen werden.

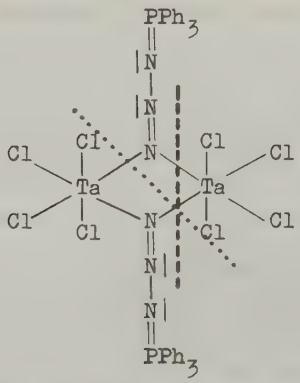
Die weiteren Reaktionsbedingungen, Reaktionsabläufe und Isolierungen der Produkte entsprechen denen der Umsetzungen von $NbCl_4N_3$ mit "LEWIS-BASEN". Wie bei der Reaktion von $NbCl_4N_3$ mit PPh_3 konnten auch im Falle der Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 Einkristalle erhalten werden und deren Struktur mithilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.

2.2.1. Umsetzung von Tantaltetrachloridazid $TaCl_4N_3$ mit Triphenylphosphin PPh_3

Triphenylphosphin reagiert wie mit $NbCl_4N_3$ auch mit Tantaltetrachloridazid $TaCl_4N_3$ schon bei Zimmertemperatur unter Stickstoffentwicklung. Die hellgelbe Azidlösung färbt sich sofort dunkelgelb. Als Nebenreaktion stellt man das Ausfallen eines weißen Niederschlages fest, der sich auch hier als der Ausgangsstoff Tantalpentachlorid erwies. Auffallend ist, daß sich bei der Reaktion von PPh_3 mit $TaCl_4N_3$ unter Eiskühlung, der Anlagerungskomplex nicht wie bei der Reaktion mit $NbCl_4N_3$, durch eine starke Rotfärbung bemerkbar macht, obwohl er im IR-Spektrum nachgewiesen werden kann.

Wie in späteren Kapiteln der Arbeit noch ausführlich diskutiert wird, fallen bei der Umsetzung von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 im gleichen Ansatz verschiedene Verbindungen an, die alle eine Phosphiniminggruppe enthalten.

Man kann annehmen, daß im ersten Schritt der Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 ein "STAUDINGER-ADDUKT" gebildet wird, für das der folgende Strukturvorschlag gemacht werden kann.



Ausgehend von obiger Struktur des Anlagerungskomplexes bestehen zwei gleichwertige Möglichkeiten der Spaltung des im $TaCl_4N_3$ vorliegenden Ta-N-Vierrings. Diese Ringspaltung ist zur Ausbildung des P-N_3-Vierringübergangszustandes der "STAUDINGER-REAKTION" nötig (siehe Seite 7, am Beispiel des Adduktes von PPh_3 an $NbCl_4N_3$, sowie den dort angegebenen Reaktionsmechanismus zur Abspaltung des Stickstoff-Moleküls).

Die erste Möglichkeit besteht in einer asymmetrischen Spaltung - entlang der gestrichelten Linie - des Anlagerungskomplexes in ein $[TaCl_4]^+$-Kation und ein $[Cl_4Ta(N_3PPh_3)]^-$-Anion. Das $[Cl_4Ta(N_3PPh_3)]^-$-Anion geht unter Abspaltung von einem Molekül Stickstoff, nach dem in Kapitel 2.1.1. (Seite 7) beschriebenen Mechanismus, in ein $[Cl_4Ta(NPPh_3)_2]^-$-Anion über.

Die zweite Möglichkeit besteht in einer symmetrischen Spaltung - entlang der punktierten Linie - des Anlagerungskomplexes. Dies führt zu zwei identischen, monomeren $[Cl_4Ta(N_3PPh_3)]$-Bruchstücken, die ihrerseits nun unter Abgabe von je einem Molekül Stickstoff in ein monomeres $[Cl_4Ta(NPPh_3)]$ übergehen. Aufgrund der ausgeprägten Tendenz des Tantal(V), oktaedrisch koordiniert zu sein, lagern sich anschließend zwei $[Cl_4Ta(NPPh_3)]$-Gruppen über Chlorbrücken zu dimeren Molekülen zusammen.

Daß beide Wege tatsächlich mit ähnlicher Wahrscheinlichkeit eingeschlagen werden, ließ sich durch die Massenspektroskopie sowie die Röntgenstrukturanalyse eindeutig beweisen.

Wie schon angesprochen, bilden sich bei der Umsetzung von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 intensiv gelb gefärbte Lösungen und als Nebenreaktion fällt ein weißer bis schwach gelber Niederschlag aus. Nach dem Abfiltrieren dieses Niederschlages unter Schutzgas und dem Einengen der Lösung, fallen nach einigen Tagen im Kühlschrank bei 0^oC schön ausgebildete Einkristalle aus. Unter dem Mikroskop erwiesen sich diese Einkristalle, von der äußeren Kristallform her, als nicht einheitlich. Nach dem Auslesen dieser ungefähr 0,1 bis 0,3 mm großen Kristalle, unter Schutzgas und unter dem Mikroskop, konnten mindestens drei verschiedene Sorten separiert werden. Abgefüllt in Markröhrchen, wurden die Einkristalle anschließend röntgenographisch untersucht.

Es war jedoch nicht möglich, von den einzelnen Kristall-Fraktionen solch große Mengen zu separieren, daß jeweils einzelne IR-Spektren, Elementaranalysen und Massenspektren angefertigt werden konnten.

2.2.1.1. IR-Spektrum der Umsetzungsprodukte von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3

Die folgende Abbildung (Abb. 7) zeigt unter IV das IR-Spektrum der Umsetzungsprodukte von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3. In die Abb. 7 sind außerdem die IR-Spektren der Ausgangskomponenten PPh_3 = I und die asymmetrische Valenzschwingung der Azidgruppe von $TaCl_4N_3$ = II sowie das IR-Spektrum des bei 0^oC entstandenen Anlagerungskomplexes von PPh_3 an $TaCl_4N_3$ = III mit aufgenommen.

Im Gegensatz zur Reaktion von PPh_3 mit $NbCl_4N_3$ konnte bei der analogen Reaktion mit $TaCl_4N_3$ der Anlagerungskomplex IR-spektroskopisch gefaßt werden. Vergleicht man die Lage der asymmetrischen Valenzschwingung der Azidgruppe im $TaCl_4N_3$ bei ν = 2196 cm^{-1} und ihrer Schulter bei ν = 2122 cm^{-1} mit derjenigen des Anlagerungskomplexes bei ν = 2110 cm^{-1} und deren

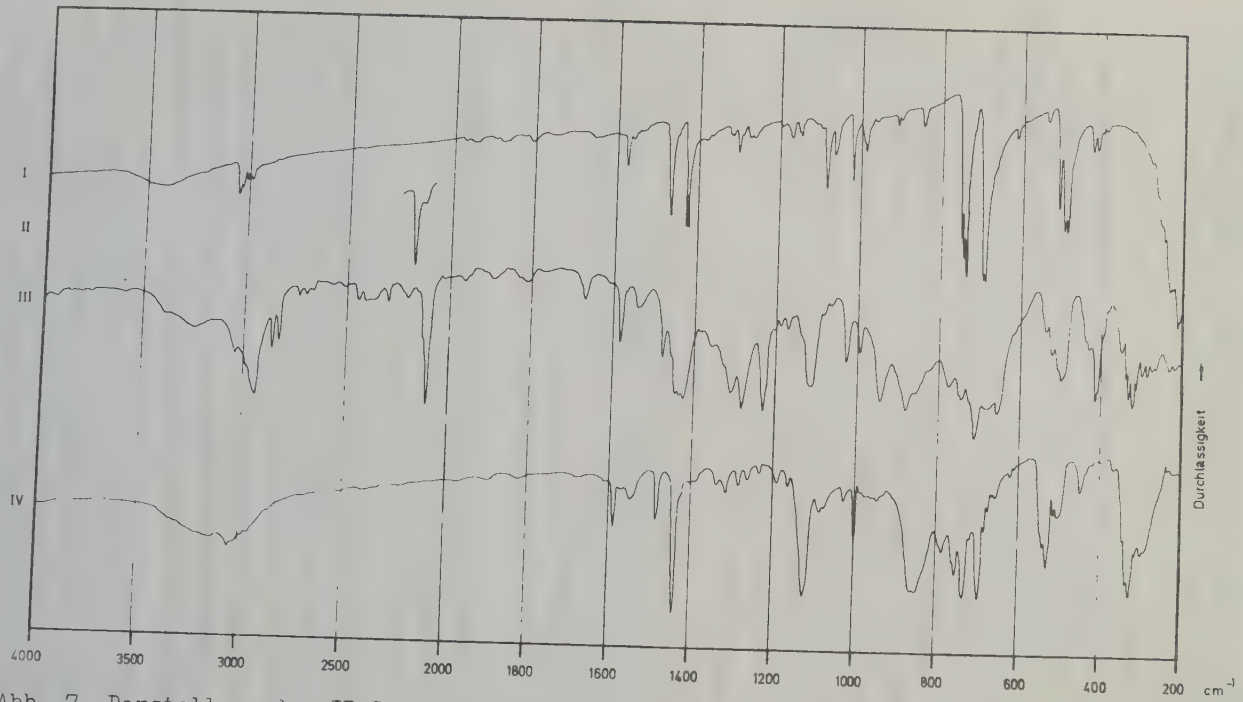


Abb. 7 Darstellung der IR-Schwingungsspektren im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} von: I = PPh_3 als KBr-Pressling; II ν_{as} von $TaCl_4N_3$; III = Anlagerungskomplex von PPh_3 an $TaCl_4N_3$ als Film auf CsJ-Fenstern; IV = Umsetzungsprodukte von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3

Schulter bei ν = 2122 cm^{-1}, so stellt man fest, daß sie im Anlagerungskomplex nach tieferen Wellenzahlen verschoben ist. Gleichzeitig tritt im Anlagerungskomplex bei ν = 1111 cm^{-1} (vgl. Tab. 7) eine neue starke Absorption auf, die der P=N-Bindung zugeordnet werden muß.

Die Verschiebung der asymmetrischen Valenzschwingungsfrequenz der Azidgruppe und das Auftreten der P=N-Valenzschwingungsfrequenz im Spektrum des Anlagerungskomplexes (Abb. 7 und Tab. 7, Spektrum III), ist im Einklang mit der vermuteten Struktur des "STAUDINGER-ADDUKTES". Durch die Anlagerung des PPh_3 an $TaCl_4N_3$ wird die Bindung in der Azidgruppe abgeschwächt und gleichzeitig eine P=N-Doppelbindung ausgebildet.

Tab. 7 Charakteristische Valenzschwingungsfrequenzen ν in cm^{-1} entsprechend den Verbindungen in Abb. 7

Zuordnung	I	II	III	IV
N-H	-	-	3260s	3140s
	3080-2990s	-	3050s	3050s
N_3	-	2196st	2110st	-
P-C	1470st	-	1480st	1480st
	1438sst	-	-	1438sst
P=N	-	-	1111sst	1115sst
Ta-N	-	-	-	855st
	750st	-	750st	750st
	-	-	-	729st
	695st	-	-	695st
Ta-Cl	-	-	-	320sst

(sst = sehr stark; st = stark; s = schwach)

Die im Phosphinimin (IV) bei ν =3140 cm^{-1} auftretende Absorption liegt im Bereich der N-H-Valenzschwingungsfrequenzen. Dies bedeutet, daß an einer Triphenylphosphinimingruppe ein Proton angelagert sein muß, was auch aus der Röntgenstrukturanalyse zweier Umsetzungsprodukte hervorgeht.

Diese erwiesen sich als Verbindungen, die die folgende Strukturformel besitzen: $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$.

Gegenüber der Valenzschwingungsfrequenz der Phosphinimingruppe im $[Nb(NPPh_3)Cl_3]$ ist die entsprechende Absorption in den Umsetzungsprodukten von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 verbreitert, was mit den unterschiedlichen Bindungsordnungen der P=N-Doppelbindung zusammenhängt.

2.2.1.2. Massenspektrum der Umsetzungsprodukte von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3

Wie bereits in Kapitel 2.2.1. beschrieben, fallen bei der Umsetzung von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 mehrere Kristallsorten an. Die massenspektrometrische Untersuchung sollte Aufschluß darüber geben, ob diese Verbindungen auch in Lösung vorliegen. Dazu wurde auch hier ein "FELD-DESORPTIONS-MASSENSPEKTRUM" aufgenommen, dessen Vorteile gegenüber den herkömmlichen massenspektrometrischen Methoden und Anwendung schon in Kapitel 2.1.1.6. beschrieben wurde.

Abbildung 8 zeigt den Bereich des Massenspektrums, in dem der Molekülpeak des $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ erwartet wird. Das Molekulargewicht für diese Verbindung beträgt 882 für ^{37}Cl und 874 für ^{35}Cl. Außerdem können die dazwischenliegenden Kombinationen für die verschiedenen Isotopenverteilungen mit ^{37}Cl und ^{35}Cl auftreten.

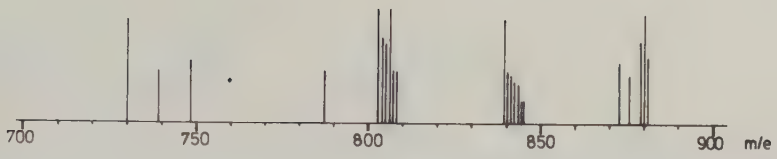


Abb. 8 Massenspektrum der Umsetzungsprodukte von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 im Bereich von 700 bis 900 m/e

Tab. 8 Beobachtete und berechnete Massenpeaks für $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ und Fragmente dieser Verbindung in m/e

Spezies	Massenpeaks		
	ber.	beob.	abgesp.
$[^{37}Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$	882	873-881	H
$[^{35}Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$	874		H
$[^{37}Cl_3Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$	845	839-845	^{37}Cl
$[^{35}Cl_3Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$	839		^{35}Cl
$[^{37}Cl_2Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$	808	803-808	$2^{37}Cl$
$[^{35}Cl_2Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$	804		$2^{35}Cl$ + H

Allerdings findet man keines, dem Massenpeak eindeutig zuzuordnendes Isotopenmuster, jedoch treten in diesem Bereich zwei Peaks auf, die auf die Abspaltung eines H-Atoms zurückgeführt werden können.

Auch für das $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ ist es charakteristisch, daß Chloratome leichter abgespalten werden, als Triphenylphosphinimingruppen. Daher findet man Fragmente der Verbindung, die durch die Abspaltung von einem, beziehungsweise zwei Chloratomen entstanden sind und zwar alle möglichen Isotopenkombinationen. Diese sprechen eindeutig dafür, daß an eine Triphenylphosphinimingruppe ein Proton angelagert sein muß.

Auch im Bereich über 1000 m/e treten Massenpeaks auf. Diese können nicht mit dem $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ in Einklang gebracht werden. Sie müssen von einem Molekül herrühren, das ein höheres Molekulargewicht besitzt. Hier bietet sich das $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$ an, obwohl weder der Massenpeak noch genau zuordenbare Isotopenmuster, für durch Abspaltung von Chloratomen entstandene Fragmentmassen, gefunden werden.

Es tritt jedoch der Effekt auf, der bei der Feld-Desorptions-Massenspektrometrie öfters beobachtet wurde [54- 56], daß beim hohen Feld der FD-Methode, Moleküle in zwei komplementär geladene Teilchen mit gleicher Masse gespalten werden. So liegen im Bereich von 599 bis 607 m/e fünf stärkere Massenpeaks mit einem Abstand von 2 m/e zueinander (Abb. 9). Diese fallen genau in den Bereich, in dem die Massen für das halbe Molekül des $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$ erwartet werden. Des weiteren findet man zwischen 562 und 568 m/e sieben Massenpeaks, von denen die stärkeren genau dem Isotopenmuster für drei Chloratome und somit dem halben $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$-Molekül, abzüglich eines Chloratomes, entsprechen. Das Auftreten der schwachen Zwischenpeaks kann darauf zurückgeführt werden, daß neben der Spaltung des Moleküls in zwei komplementär geladene Teilchen, auch doppelt geladene Moleküle auftreten können, bei denen die Massendifferenz des Chlorisotopenmusters lediglich 1 m/e beträgt. Dieselbe Beobachtung, der doppelt geladenen Moleküle, wurde auch schon beim Massenspektrum des $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ gemacht, denn auch dort tritt zwischen den einzelnen Massen des Isotopenmusters jeweils nur die Massendifferenz 1 m/e auf.

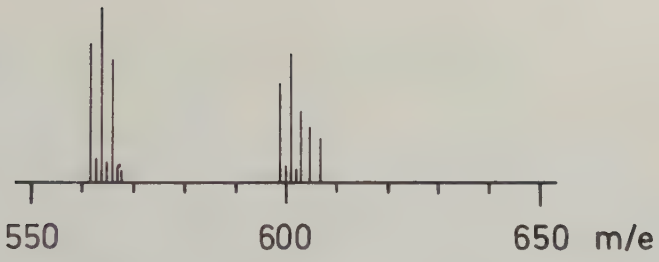


Abb. 9 Massenspektrum der Umsetzungsprodukte von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 im Bereich von 550 bis 650 m/e

Tab. 9 Beobachtete und berechnete Massenpeaks für das halbe $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$-Molekül und Fragmente dieser Verbindung in m/e

Spezies	Massenpeaks		
	ber.	beob.	abgesp.
$[Ta(NPPh_3)^{37}Cl_4]$	605	599-607	-
$[Ta(NPPh_3)^{35}Cl_4]$	597		-
$[Ta(NPPh_3)^{37}Cl_3]$	568	562-568	^{37}Cl
$[Ta(NPPh_3)^{35}Cl_3]$	562		^{35}Cl

Das Massenspektrum lieferte somit einen Beweis dafür, daß bei der Umsetzung von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 mindestens zwei Produkte entstehen, welche mithilfe der Röntgenstrukturanalyse als $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ und $[Cl_4Ta(NPPh_3)]_2$ identifiziert werden konnten.

Auch konnte bewiesen werden, daß im $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ ein Proton an eine Phosphinimingruppe angelagert sein muß, da die Fragmente dieser Verbindung jeweils um die Masse 1 höher liegen, als im ebenfalls denkbaren Anion $[Cl_4Ta(NPPh_3)_2]^-$ und dessen Fragmente.

2.2.1.3. Kristalldaten und Raumgruppe des mono-hydrierten Bis(triphenylphosphinimin)-tetrachloro-tantalat(V)-1.2-Dichlorethan $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)\cdot C_2H_4Cl_2]$

Die erste Sorte, der bei der Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 gewonnenen Kristalle, wurden zuerst in der "BÜRGER-PRÄZESSIONS-KAMERA" in Bezug auf ihr Kristallsystem und die Größe der Elementarzelle untersucht. Dazu wurden Präzessionsdiagramme um [010] und [001] von jeweils mehreren Schichtlinien mit Mo-K_α-Strahlung aufgenommen.

Die beobachtete Symmetrie 2/m und die systematischen Auslöschungen:

h0l: nur mit l = 2n und
0k0: nur mit k = 2n vorhanden,

ergaben die monokline, zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) [73]. Die genauen Gitterkonstanten wurden mithilfe des Einkristalldiffraktometers CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS aus 25 genau vermessenen Reflexen ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

a = 960,2(1) pm
b = 1511,4(6) pm
c = 1804,8(2) pm
β = 121,11(1)°

Das Volumen der Elementarzelle ergab sich zu 2242.10^6 pm^3. Mithilfe der Methode von C. J. E. KEMPSTER und H. LIPSON [22], zur Abschätzung der Zahl der Atome in einer Elementarzelle eines organischen Kristalls, ergab sich für das $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ die Zahl von etwa 125 Atomen und damit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

2.2.1.4. Gewinnung der Reflexintensitäten

Auf dem Einkristalldiffraktometer wurden zur Strukturbestimmung 3074 Reflexe im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3$ bis 23° registriert. Die gewonnenen Reflexintensitäten wurden in Bezug auf die Vorpolarisation des Graphitmonochromators und den LORENTZ und Polarisationsfaktor korrigiert. Nach der Mittelung der symmetrieabhängigen Reflexe, wurden die so intensitätsschwachen Reflexe, die sich vom Untergrund nicht abhoben und als nicht beobachtet gewertet wurden, abgezogen. Es resultierten 2576 symmetrieunabhängige Reflexe.

Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

2.2.1.5. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)\cdot C_2H_4Cl_2]$

Durch die Auswertung der "BÜRGER-PRÄZESSIONSDIAGRAMME", die eine Verstärkung der Reflexe hkl: mit k+l = 2n zeigten, waren die Koordinaten des Schweratoms festgelegt. Die PATTERSON-Synthese wies bei 0.0, 0.5, 0.5 den höchsten Vektor nach dem Ursprungsvektor auf, so daß damit für das Tantalatom die spezielle Lage 2a eindeutig festgelegt war. Durch die Besetzung der speziellen Lage durch das Tantalatom waren damit erst die Vorzeichen der Hälfte der Reflexe bestimmt und zur ersten Differenz-Fourier-Synthese mußte noch ein Chloratom mit herangezogen werden, dessen Koordinaten ebenfalls durch Auswertung der PATTERSON-Synthese bestimmt werden konnten.

Die erste Verfeinerung der Koordinaten des Chloratoms und der isotropen Temperaturfaktoren beider Atome, erbrachte einen R-Wert von 39,9 % (Die Definition des R-Wertes sowie der Ansatz für die isotropen Temperaturfaktoren befinden sich in Kapitel 2.1.1.3.). Die Differenz-Fourier-Synthese zeigte bereits die Lage des zweiten Chlor-, des Phosphor- und mehrerer Kohlenstoffatome der Triphenylphosphinimingruppe. Nachdem auch die Chloratome des Lösungsmittel-

moleküls sowie alle Atome der Triphenylphosphinimingruppe, ohne Wasserstoffatome, eingegeben und die schweren Atome bis zum Phosphor mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert waren, verbesserte sich der R-Wert auf 6,88 %. Bei diesem Stadium der Verfeinerung konnten trotz der relativ hohen Elektronenzahl des Schweratoms gegenüber Wasserstoff, fast alle H-Atome der Phenylgruppen einer weiteren Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Der endgültige R-Wert, wobei auch die Kohlenstoff- und das Stickstoffatom der Phosphinimingruppe mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert wurden, betrug 5,32 %.

Die Ortskoordinaten sind in Tabelle 10, die anisotropen Temperaturparameter der Atome in Tabelle 11 angegeben. Tabelle 12 enthält die Abstände und Winkel.

Eine Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und der berechneten (F_c) Strukturparameter befindet sich in der Anlage zu dieser Arbeit (Kapitel 4. Tabelle 26). Der Berechnung liegen die Strukturparameter aus den Tabellen 10 und 11 sowie die Atomformfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN [23] zugrunde.

Tab. 10 Atomkoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten von $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)\cdot C_2H_4Cl_2]$ in der Raum-$P2_1/c$ sowie individuelle, isotrope Temperaturfaktoren U der Atome. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

Atom	x/a	y/b	z/c	U $[pm^2\cdot 10^{-1}]$
Ta	0.0	0.0	0.0	43,2(4)
Cl(1)	0.2333(3)	-0.0942(2)	0.0170(2)	55(2)
Cl(2)	0.1702(3)	0.1178(2)	0.0046(2)	58(2)
N	0.0417(9)	0.0354(5)	0.1146(5)	37(5)
P	0.0799(3)	0.0319(2)	0.2099(2)	41(2)
C(1)	0.1892(12)	0.1307(7)	0.2683(7)	42(7)
C(2)	0.2079(15)	0.1522(9)	0.3472(9)	64(8)
C(3)	0.2899(16)	0.2291(9)	0.3893(9)	69(9)
C(4)	0.3539(17)	0.2829(9)	0.3530(11)	72(10)
C(5)	0.3374(19)	0.2610(12)	0.2763(12)	93(11)
C(6)	0.2555(17)	0.1830(9)	0.2319(9)	75(9)
C(7)	0.2027(13)	-0.0626(7)	0.2661(7)	44(7)
C(8)	0.1311(15)	-0.1468(9)	0.2441(9)	64(9)
C(9)	0.2310(19)	-0.2202(9)	0.2809(11)	80(10)
C(10)	0.3958(17)	-0.2110(9)	0.3400(11)	78(10)
C(11)	0.4626(15)	-0.1315(10)	0.3604(10)	72(9)
C(12)	0.3700(14)	-0.0548(8)	0.3247(9)	59(8)
C(13)	-0.1095(12)	0.0253(7)	0.2092(7)	46(7)
C(14)	-0.2543(12)	0.0461(8)	0.1301(8)	50(7)
C(15)	-0.3978(13)	0.0447(9)	0.1316(9)	61(8)
C(16)	-0.4041(15)	0.0265(9)	0.2036(10)	74(9)
C(17)	-0.2583(16)	0.0052(10)	0.2804(9)	79(9)
C(18)	-0.1118(14)	0.0050(9)	0.2815(8)	60(7)
H(1)	0.174(12)	0.122(7)	0.385(6)	76(8)
H(2)	0.314(12)	0.238(7)	0.446(7)	76(8)
H(3)	0.411(12)	0.330(7)	0.396(7)	76(8)
H(4)	0.375(12)	0.290(7)	0.253(7)	76(8)
H(5)	0.237(12)	0.169(7)	0.172(7)	76(8)

Fortsetzung der Tabelle 10

Atom	x/a	y/b	z/c	U [$pm^2 \cdot 10^{-1}$]
H(6)	0.039(12)	-0.147(7)	0.177(7)	76(8)
H(7)	0.199(12)	-0.279(7)	0.264(7)	76(8)
H(8)	0.447(12)	-0.261(7)	0.370(7)	76(8)
H(9)	0.551(12)	-0.123(7)	0.401(7)	76(8)
H(10)	0.415(12)	0.003(7)	0.338(6)	76(8)
H(11)	-0.260(12)	0.052(7)	0.073(6)	76(8)
H(12)	-0.458(12)	0.052(7)	0.080(6)	76(8)
H(13)	-0.504(12)	0.024(7)	0.211(6)	76(8)
H(14)	-0.253(12)	-0.007(7)	0.336(6)	76(8)
H(15)	-0.011(12)	-0.007(7)	0.350(6)	76(8)
C(1L)	0.2157(30)	0.6853(16)	-0.0015(15)	146(8)
C(2L)	0.0891(49)	0.6982(27)	0.0116(25)	249(17)
Cl(1L)	0.0588(6)	0.3756(4)	0.0081(4)	142(5)
Cl(2L)	0.2931(5)	0.5770(3)	0.0055(3)	104(3)

Tab. 11 Anisotrope Temperaturparameter der Atome von $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)\cdot C_2H_4Cl_2]$ in $pm^2 \cdot 10^{-1}$. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem in Tab. 2 angegebenen Ansatz.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ta	31,0(4)	37,8(4)	60,8(4)	2,9(4)	21,1(3)	1,8(3)
Cl(1)	38(2)	53(2)	75(2)	10(2)	21(2)	11(2)
Cl(2)	44(2)	48(2)	81(2)	5(2)	33(2)	-6(1)
N	29(4)	35(5)	46(5)	7(4)	15(4)	0(4)
P	34(1)	39(2)	50(2)	-2(1)	20(1)	-1(1)
C(1)	32(6)	37(6)	58(8)	-5(5)	20(5)	-2(5)
C(2)	60(8)	65(8)	66(9)	-16(7)	37(7)	-10(7)
C(3)	65(9)	67(9)	76(10)	-24(8)	37(8)	-5(7)
C(4)	67(9)	52(8)	97(12)	-24(9)	28(9)	-9(8)
C(5)	99(12)	63(10)	123(14)	-20(10)	66(11)	-38(9)
C(6)	85(10)	57(8)	81(10)	-12(7)	54(9)	-20(7)

Fortsetzung der Tabelle 11

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(7)	37(6)	45(7)	51(7)	4(6)	18(6)	5(5)
C(8)	54(8)	58(8)	80(10)	-1(7)	21(7)	-10(7)
C(9)	82(12)	42(8)	117(13)	6(8)	29(10)	1(8)
C(10)	68(10)	52(9)	115(13)	20(9)	36(10)	22(8)
C(11)	47(8)	67(10)	98(12)	15(8)	17(8)	19(7)
C(12)	46(7)	50(8)	82(10)	-3(7)	25(7)	-4(6)
C(13)	42(6)	35(6)	62(7)	-4(5)	31(6)	-3(5)
C(14)	38(6)	51(7)	62(8)	-11(6)	21(6)	-1(5)
C(15)	40(7)	67(9)	77(9)	-14(7)	22(7)	3(6)
C(16)	55(8)	70(10)	100(11)	-18(8)	53(8)	-17(7)
C(17)	73(9)	76(9)	85(10)	-12(9)	54(8)	-19(9)
C(18)	53(7)	61(7)	66(8)	-9(8)	32(6)	-12(7)

Tab. 12 Abstände und Winkel im $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)\cdot C_2H_4Cl_2]$. Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten von Tab. 10 und Tab. 11 zugrunde. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 10. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

Abstände in pm		
Ta	- Cl(1)	239,2(3)
Ta	- Cl(2)	238,9(3)
Ta	- N	196,6(10)
N	- P	156,4(10)
P	- C(1)	181,7(10)
P	- C(7)	179,5(11)
P	- C(13)	181,5(14)
Mittelwert der C - C-Abstände		137(2)
Mittelwert der C - H-Abstände		97(10)

Fortsetzung der Tabelle 12

Winkel in Grad					
Ta - N - P	162,2(5)	N	- P - C(1)	110,3(6)
N - Ta - N'	180,0(0)*	N	- P - C(7)	111,1(6)
Cl(1) - Ta - Cl(1)'	180,0(0)*	N	- P - C(13)	109,3(6)
Cl(2) - Ta - Cl(2)'	180,0(0)*			
Cl(1) - Ta - Cl(2)	89,5(1)			
Cl(1) - Ta - Cl(2)'	90,5(1)			

*Die Winkel müssen aus Symmetriegründen ($\bar{1}$) 180° betragen.

2.2.1.6. Diskussion der Struktur von $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)\cdot C_2H_4Cl_2]$ in der Raumgruppe $P2_1/c$

In der Kristallstruktur liegen isolierte $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$-Moleküle vor, in denen das Tantalatom von vier Chlor- und zwei Stickstoffatomen der Triphenylphosphinimingruppe, in Form eines gestauchten Oktaeders, umgeben ist. Die Stauchung des Oktaeders kommt dadurch zustande, daß die Stickstoffatome der beiden Triphenylphosphinimingruppen mit 197 pm deutlich näher am Tantalatom liegen, als die vier Chloratome mit ≈ 239 pm.

Das Tantalatom besetzt die spezielle Punktlage 2a der Raumgruppe $P2_1/c$ mit der Punktsymmetrie $\bar{1}$. Dadurch ergibt sich für die beiden großvolumigen Triphenylphosphiniminliganden die räumlich günstige "trans"-Konfiguration zueinander. Zugleich bedeutet die Zentrosymmetrie jedoch auch, daß das Molekül bezüglich der Lage des am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms fehlgeordnet sein muß.

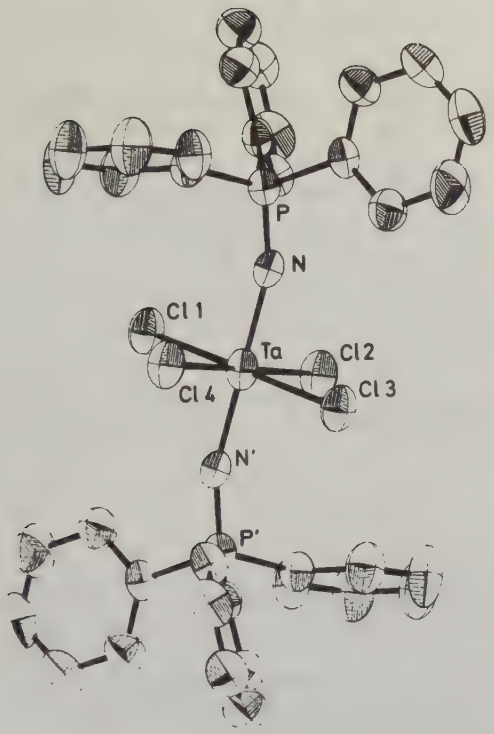


Abb. 10 Darstellung eines $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$-Moleküls in Projektion parallel [100].

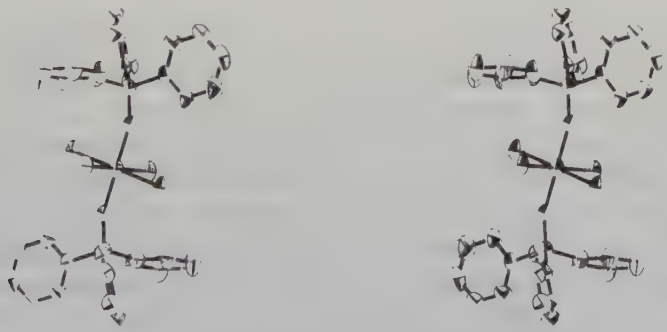


Abb. 11 Stereoskopische Darstellung eines $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$-Moleküls

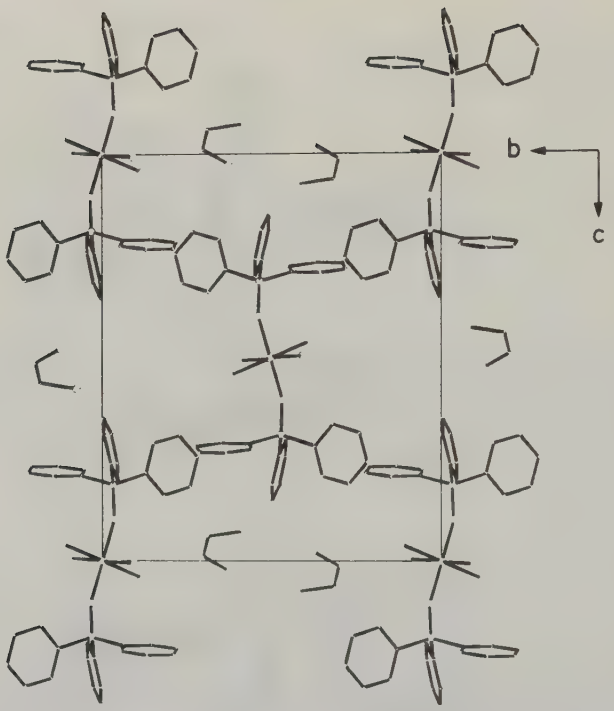


Abb. 12 Darstellung eines Ausschnitts aus der Elementarzelle des $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)\cdot C_2H_4Cl_2]$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ parallel [100]

Der Abstand Ta-N (197 pm, Tab. 12) ist etwas kürzer, als nach PAULING [24] für eine Tantal-Stickstoff-Einfachbindung (208 pm) erwartet wird. Entsprechende Bindungsabstände wurden beispielsweise im Bis(dimethylamido)-tris(N,N-dimethylcarbamato)-tantalum(V) [59] mit 196-197 pm und in mehreren von DREW und WILKINS [60- 62] dargestellten Komplexen zwischen 204 und 219 pm gefunden. Während im ersten Komplex die Dimethylamidogruppe endständig angeordnet ist und somit besser mit dem $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ verglichen werden kann, sind die Stickstoffatome in den Komplexen von DREW und WILKINS Bestandteile von Chelatliganden.

CRISHOLM, COTTON und EXTINE [59] beschreiben die Bindungsverhältnisse in der Ta-N$(CH_3)_2$-Gruppe mit einer Tantal-Stickstoff-Doppelbindung, unter Beteiligung des (d_{xy})- oder (d_{yz})-Orbitals des Tantals. Dafür spricht die ebene Geometrie der M-N$(CH_3)_2$-Anordnung, die eine sp^2-Hybridisierung des Stickstoffs nahelegt. Jedoch erscheint der Ta-N-Abstand mit 196 bis 197 pm für eine Doppelbindung etwas zu lang, was auch ein Vergleich mit dem $\left[[TaCl_3(THF)_2]_2[\equiv NC(CH_3)=C(CH_3)N\equiv]\right]$ [63] bestädigt, bei dem der Tantal-Stickstoff-Abstand 174 pm beträgt und in dem eine Dreifachbindung angenommen wird. Hier ist die Anordnung Ta≡N-C= linear (178,7°), so daß der Stickstoff sp-hybridisiert ist und folgende Elektronenverteilung vorliegen muß:

$$(THF)_2Cl_3Ta \equiv N - \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - N \equiv TaCl_3(THF)_2$$

Tab. 13 Tantal-Stickstoff-Abstände aus Kristallstrukturanalysen in pm; Bindungsordnung (BO) dieser Abstände

Verbindung		Ta-N	BO	Lit.
$\left[[TaCl_3(THF)_2]_2[\equiv NC(Me)=C(Me)N\equiv]\right]$		174(1)	3	[63]
$[(Me_2N)_3Ta\equiv N-CMe_3]$		177(2)	3	[36]
		199(1)	>1	
$[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$		180(1)	>2	d.A.
$[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ ($P\bar{1}$)		179(1)	>2	d.A.
$\left[(NH_4)_3[Ta_2NBr_{10}]\right]$		185(2)	2	[37]
$[Ta(NMe_2)_2(OCNMe_2)_3]$	N(4)	196(1)	<2	[59]
	N(5)	197(1)	<2	
$[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ ($P2_1/c$)		197(1)	>1	d.A.

Fortsetzung der Tabelle 13

Verbindung			Ta-N	BO	Lit.
$[MeTaCl_2[(C_6H_{11})NC(Me)NC(C_6H_{11}]_2]$		N(1)	216(2)	1	[60]
		N(2)	214(2)	1	
		N(3)	204(2)	1	
		N(4)	217(2)	1	
$[TaCl_3[C_3H_7NC(Me)NC_3H_7]_2]$	A	N(1)	209(1)	1	[61]
	A	N(2)	219(2)	1	
	B	N(1)	206(2)	1	
	B	N(2)	218(2)	1	
$[TaCl_3[C_6H_{11}NC(Me)C_6H_{11}]_2]$		N(1)	217(2)	1	[62]
		N(2)	216(2)	1	
		N(3)	209(2)	1	
		N(4)	216(2)	1	
$[TaCl_3[C_6H_{11}NC(Me)C_6H_{11}]_2$ $[C_6H_{11}NC(NHC_6H_{11})O]]$		N(1)	215(2)	1	[62]
		N(2)	211(2)	1	
		N(3)	209(2)	1	
		N(4)	214(2)	1	
$[TaCl_4N_3]_2$	Ta(1)-N(1)		221(2)	1	[2]
	Ta(1)-N(1')		214(2)	1	
	Ta(2)-N(4)		218(2)	1	
	Ta(2)-N(4')		218(2)	1	
$[Ta_3N_5]$	Ta(1)-N		209(1)	1	[64]
	Ta(2)-N		209(1)	1	

Der Vergleich der Ta-N-Abstände im $[Cl_4Ta(NPPh_3(HNPPh_3)]$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Literaturwerten (Tab. 13) zeigt, daß hier eine Tantal-Stickstoff-Bindung mit Doppelbindungsanteil vorliegt.

Die Geometrie der Triphenylphosphinimingruppe (Abstand N-P = 155 pm; Winkel Ta-N-P = 162,5°, Tab. 12) spricht für ein weitgehend sp-hybridisiertes Stickstoffatom. Die (p_y)-

und (p_z)-Orbitale des Stickstoffs stehen somit zur Ausbildung von Doppelbindungen zur Verfügung. Wendet man das in Kapitel 2.1.1.4. entwickelte Bindungskonzept für die Nb-N-P-Bindungsverhältnisse im $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ an, lassen sich die Bindungsverhältnisse im $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ wie folgt beschreiben.

Die Bindungsordnungen, P-N >2 und Ta-N >1, können dadurch zustande kommen, daß mit dem ($2p_y$)-Orbital des Stickstoffs und dem ($3d_z2$)-Orbital des Phosphors eine erste π-Bindung ausgebildet wird. Das am Stickstoff im ($2p_z$)-Orbital verbleibende Elektronenpaar kann nun mit dem ($5d_{xz}$)-Orbital des Tantals und dem ($3d_{x^2-y^2}$)-Orbital des Phosphors eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung ausbilden. Damit erhöhen sich die Bindungsordnungen der Ta-N- und der N-P-Bindungen um jeweils etwa 0,5, was mit den experimentell bestimmten Bindungslängen gut in Einklang gebracht werden kann. Auch die "trans"-Stellung der beiden Triphenylphosphinimingruppen widerspricht diesem Bindungskonzept nicht, da für die "trans" zur ersten $NPPh_3$-Gruppe stehende Dreizentrenbindung, die $HNPPh_3$-Gruppe angeordnet ist.

Auf die Tantal-Stickstoff-Abstände hat jedoch auch die Koordinatioszahl des Tantals Einfluß. In den Tantalkomplexen, bei denen das Tantal die Koordinationszahl 7 besitzt, sind die Metall-Stickstoff-Einfachbindungsabstände um etwa 10 pm länger als bei der Koordinationszahl 6. So liegen die Tantal-Stickstoff-Einfachbindungsabstände in Komplexen mit der KZ 7 bei 214 bis 219 pm, während sie in oktaedrischen Komplexen, in Übereinstimmung mit dem nach PAULING [24] berechneten Wert (208 pm), bei 204 bis 209 pm liegen. Tantal-Stickstoff-Doppel- und Dreifachbindungen berechnen sich nach PAULING [24] zu 190 bzw. 174 pm.

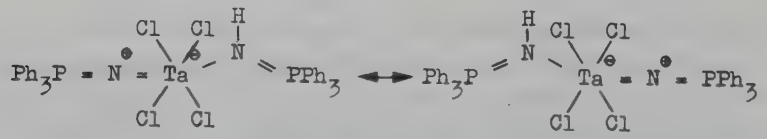
Die Tantal-Chlor-Abstände zu den beiden Chloratomen entsprechen mit 239 pm (Tab. 12) kovalenten Einfachbindungen. Vergleichbare Ta-Cl-Abstände findet man z. B. im $TaCl_4N_3$ [2] mit 225 bis 233 pm sowie im $[Cl_3(THF)_2Ta{\equiv}N{-}C(CH_3){=}C(CH_3){-}N{=}Ta(THF)_2Cl_3]$ [63] mit 235 bis 239 pm.

Innerhalb des Triphenylphosphins liegen alle Abstände und Winkel im erwarteten Bereich. Die P-C-Abstände betragen im Mittel 179 pm, die C-C-Abstände 139,5 pm.

Zum Abschluß der Diskussion der Struktur des $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ muß noch einmal auf das an einer der $NPPh_3$-Gruppen angelagerte Proton eingegangen werden. In der Kristallstruktur sind außer den $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$-Molekülen lediglich Lösungsmittelmoleküle eingelagert. Unter der Annahme, daß die Phosphinimin-Verbindung als $[Cl_4Ta(NPPh_3)_2]^-$-Anion vorliegt, müßten in der Kristallstruktur Kationen zu finden sein. Da dies nicht der Fall ist, muß die negative Ladung des Bis(triphenylphosphinimin)-Komplexes durch ein an ein Stickstoffatom angelagertes Proton kompensiert werden.

Obwohl eine Differenz-Fourier-Analyse, die nach dem letzten Verfeinerungszyclus durchgeführt wurde, Hinweise auf ein am Stickstoff lokalisiertes Wasserstoffatom im Abstand von 100 pm gibt, ist es nicht möglich, seine Existenz eindeutig zu beweisen. Da für die Anlagerung des Protons zwei Triphenylphosphinimingruppen in Frage kommen, hat das Wasserstoffatom bei der Röntgenstrukturanalyse nur halbes Gewicht und kann neben dem schweren Tantalatom nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Für die Fehlordnung dieses Protons sprechen auch die Schwingungs-Tensoren des mit anisotropen Temperaturparametern verfeinerten Stickstoffatoms (Abb. 10). Der anisotrope Schwingungsparameter U_{33} weist einen höheren Wert auf, als U_{11} und U_{22}. Diese Auslenkung des Stickstoffatoms in Richtung der Gitterkonstanten c und damit senkrecht zur Ta-N-P-Richtung, wird durch die beiden folgenden tautomeren Formen des Komplexes verständlich.



Durch die Zentrosymmetrie des Moleküls kann zwischen diesen beiden Formen nicht unterschieden werden. Für die Lage des Stickstoffatoms erhält man bei der Strukturbestimmung einen Mittelwert der Koordinaten und das Wasserstoffatom verschwindet unter den Schwingungs-Tensoren des fehlgeordneten Stickstoffatoms.

2.2.1.7. Kristalldaten und Raumgruppe des mono-hydrierten Bis(triphenylphosphinimin)-tetrachloro-tantalat(V) $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$

Die zweite Sorte der bei der Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 gewonnenen Kristalle wurden zuerst in der "BÜRGER-PRÄZESSIONS-KAMERA" in Bezug auf ihr Kristallsystem und die Größe der Elementarzelle untersucht. Dazu wurden Präzessionsdiagramme um [001] und [010] von jeweils mehreren Schichtlinien mit Mo-K_α-Strahlung aufgenommen.

Auf den Röntgenfilmen konnten weder Symmetrieelemente noch systematische Auslöschungen beobachtet werden, so daß nur die beiden Raumgruppen P1 und $P\bar{1}$ (Nr. 1 und Nr. 2) in Frage kamen. Zwischen diesen beiden Raumgruppen konnte erst im Laufe der Strukturbestimmung zugunsten der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ entschieden werden. Die genauen Gitterkonstanten wurden mithilfe des Einkristalldiffraktometers CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS aus 25 genau vermessenen Reflexen ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

$a = 955{,}7(3)$ pm
$b = 963{,}7(3)$ pm
$c = 1043{,}8(6)$ pm
$\alpha = 103{,}23(4)^\circ$
$\beta = 109{,}45(3)^\circ$
$\gamma = 92{,}67(3)^\circ$

Das Volumen der Elementarzelle ergab sich zu $874{,}6 \cdot 10^6$ pm^3. Mithilfe der Methode von KEMPSTER und LIPSON [22] ergab sich die Zahl von 50 Atomen pro Elementarzelle.

2.2.1.8. Gewinnung der Reflexintensitäten

Auf dem Einkristalldiffraktometer wurden zur Strukturbestimmung 3343 Reflexe im Beugungswinkelbereich von θ = 3 bis 25° registriert. Die Reflexe wurden in Bezug auf die Vorpolarisation des Graphitmonochromarors und den LORENTZ- und Polarisationsfaktor korrigiert. Für die Rechnung resultierten 2576 Reflexe, deren Intensität größer null war.

Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

2.2.1.9. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3]$

Das Strukturmodell der Verbindung ergab sich aufgrund der beiden nur möglichen Raumgruppen P1 und $P\bar{1}$ direkt aus der PATTERSON-Synthese. Bei der Raumgruppe P1 unterliegt die Lage des Schweratoms keinen Bedingungen und kann auf beliebigen Koordinaten festgehalten werden. Die Zahl von 50 Atomen pro Elementarzelle schließt in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ aus, daß mehr als ein Molekül pro Elementarzelle vorliegt. Somit muß das Schweratom eine spezielle Lage besetzen. Aus diesen beiden Gründen wurde für das Tantalatom die spezielle Lage 1h und für die ersten Verfeinerungszyclen die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ gewählt. Bereits nach dem ersten Verfeinerungszyclus mit einem isotropen Temperaturparameter für das Tantalatom und den Koordinaten eines Chloratoms (R-Wert = 26 %) konnten, bis auf die Wasserstoffatome,die restlichen Atome einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden.

Schwierigkeiten tauchten nur bei der anschließenden Verfeinerung der Koordinaten des Stickstoffatoms auf. Obwohl bei den Differenz-Fourier-Analysen jedesmal eine signifikante Elektronendichte gefunden wurde, die für ein Stickstoffatom sprach, wurde das Atom bei der anschließenden Verfeinerung weggeschoben, was sich auch an unvernünftigen Metall-Stickstoff- und Stickstoff-Phosphor-Abständen zeigte.

Nachdem alle Atome des Moleküls, bis auf das Stickstoffatom, mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert waren, lieferte das Strukturmodell einen R-Wert von 6 %. Zur Klärung der Frage, ob vieleicht ein nicht zentrosymmetrisches Molekül vorliegt, wurden die Koordinaten der Atome in der Raumgruppe P1 verfeinert. Dies brachte jedoch keine Verbesserung des R-Wertes und eine wesentliche Verschlechterung der Standardabweichungen, so daß die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ als richtig angenommen wurde.

Eine Klärung des Sachverhaltes brachte erst die anisotrope Verfeinerung des Stickstoffatomes. Der anisotrope Schwingungsparameter U_{33} weist einen ungewöhnlich hohen Wert auf, was bedeutet, daß die Lage des Stickstoffatoms in Bezug auf die Lage der z-Koordinate nur sehr ungenau bestimmt werden konnte. Des weiteren stellt man verkürzte Ta-N- und N-P-Bindungen im Vergleich zur analogen Verbindung in der Raumgruppe $P2_1/c$ fest. Als abschließendes Bild ergab sich, daß eine Fehlordnung der Stickstoffatome vorliegt. Diese Beobachtung wurde auch bei der analogen Verbindung in der Raumgruppe $P2_1/c$ gemacht, nur daß sich dieser Effekt der Fehlordnung im vorliegenden Fall sehr viel stärker Bemerkbar macht.

Nachdem die Wasserstoffatome der Phenylgruppen berechnet waren, wurde ein letzter Verfeinerungszyclus gerechnet. Dazu wurde das Stickstoffatom nur isotrop und die Wasserstoffatome der Phenylgruppen mit festen isotropen Temperaturparametern von U = 813 pm^2 behandelt. Für das Strukturmodell ergab sich letztlich ein R-Wert von 5,09 %.

Ein Lösungsmittelmolekül wie in der analogen Verbindung in der Raumgruppe $P2_1/c$ wurde nicht aufgefunden.

Die Ortskoordinaten sind in Tabelle 14, die anisotropen Temperaturparameter der Atome in Tabelle 15 angegeben. Tabelle 16 enthält die Abstände und Winkel.

Eine Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren befindet sich in der Anlage zu dieser Arbeit (Kapitel 4. Tabelle 27). Der Berechnung liegen die Strukturparameter aus den Tabellen 14 und 15 sowie die Atomformfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN [23] zugrunde.

Tab. 14 Atomkoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten von $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$ sowie individuelle, isotrope Temperaturfaktoren U der Atome. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

Atom	x/a	y/b	z/c	U [$pm^2 \cdot 10^{-1}$]
Ta	0.5	0.5	0.5	39,4(3)
Cl(1)	0.6726(3)	0.3489(3)	0.5868(3)	93(2)
Cl(2)	0.6305(3)	0.5436(4)	0.3556(3)	99(2)
N	0.6147(14)	0.6510(12)	0.6353(12)	116(4)
P	0.7275(3)	0.7562(3)	0.7490(3)	77(2)
C(1)	0.6543(10)	0.9205(10)	0.7993(10)	62(6)
C(2)	0.5591(13)	0.9735(10)	0.6958(11)	66(6)
C(3)	0.5067(15)	1.1024(12)	0.7303(14)	82(8)
C(4)	0.5448(16)	1.1799(14)	0.8656(17)	93(9)
C(5)	0.6371(18)	1.1254(17)	0.9686(16)	104(11)
C(6)	0.5934(14)	0.9959(15)	0.9373(13)	93(8)
C(7)	0.8071(11)	0.6970(10)	0.9079(9)	57(5)
C(8)	0.7109(14)	0.6253(13)	0.9509(10)	77(7)
C(9)	0.7700(19)	0.5854(14)	1.0758(12)	92(9)
C(10)	0.9158(21)	0.6131(15)	1.1514(12)	94(10)
C(11)	1.0134(16)	0.6828(14)	1.1097(13)	79(8)
C(12)	0.9586(14)	0.7244(12)	0.9833(11)	74(7)
C(13)	0.8823(10)	0.8033(10)	0.6994(9)	61(5)
C(14)	0.9533(11)	0.6915(11)	0.6479(10)	62(6)
C(15)	1.0757(12)	0.7233(13)	0.6126(12)	77(7)
C(16)	1.1260(14)	0.8604(13)	0.6255(14)	87(8)
C(17)	1.0563(16)	0.9700(13)	0.6753(14)	93(8)
C(18)	0.9341(13)	0.9422(11)	0.7114(11)	76(7)

Fortsetzung der Tabelle 14

Atom	x/a	y/b	z/c	U [$pm^2 \cdot 10^{-1}$]
H(1)	0.519(11)	0.891(10)	0.596(10)	80(10)
H(2)	0.482(11)	1.120(10)	0.650(10)	80(10)
H(3)	0.507(11)	1.290(11)	0.886(10)	80(10)
H(4)	0.661(12)	1.188(11)	1.042(11)	80(10)
H(5)	0.760(12)	0.956(11)	1.004(11)	80(10)
H(6)	0.602(12)	0.595(11)	0.907(10)	80(10)
H(7)	0.695(12)	0.530(11)	1.093(11)	80(10)
H(8)	0.954(13)	0.593(12)	1.211(11)	80(10)
H(9)	1.118(12)	0.703(11)	1.150(11)	80(10)
H(10)	1.024(11)	0.803(11)	0.974(10)	80(10)
H(11)	0.908(12)	0.593(11)	0.626(11)	80(10)
H(12)	1.117(12)	0.622(11)	0.569(11)	80(10)
H(13)	1.233(13)	0.893(11)	0.623(11)	80(10)
H(14)	1.107(13)	1.069(12)	0.709(11)	80(10)
H(15)	0.902(12)	1.030(11)	0.758(12)	80(10)

Tab. 15 Anisotrope Temperaturparameter der Atome von $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in $pm^2 \cdot 10^{-1}$. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem in Tabelle 2 angegebenen Ansatz.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ta	37,7(3)	44,9(3)	35,5(3)	19,2(2)	14,8(2)	12,6(2)
Cl(1)	77(2)	109(2)	95(2)	72(2)	48(2)	62(2)
Cl(2)	71(2)	151(3)	77(2)	75(2)	51(2)	49(2)
P	69(2)	91(2)	72(2)	55(2)	45(1)	48(2)
C(1)	53(5)	72(6)	62(6)	32(5)	29(5)	22(5)
C(2)	82(7)	45(5)	68(6)	20(5)	25(6)	21(5)
C(3)	87(8)	67(9)	93(9)	37(7)	34(7)	31(6)
C(4)	87(9)	69(7)	123(11)	27(8)	48(9)	27(7)
C(5)	114(12)	114(11)	85(9)	-15(8)	50(9)	36(9)
C(6)	89(9)	117(10)	74(8)	40(7)	39(7)	62(8)

Fortsetzung der Tabelle 15

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(7)	66(6)	62(5)	42(4)	25(4)	21(4)	25(5)
C(8)	86(8)	101(8)	44(5)	32(5)	33(6)	9(7)
C(9)	121(12)	100(9)	56(6)	42(6)	39(7)	19(8)
C(10)	134(14)	90(9)	53(7)	43(7)	23(8)	56(9)
C(11)	89(9)	80(8)	70(7)	22(6)	0(7)	40(7)
C(12)	78(8)	78(7)	65(7)	36(6)	13(6)	24(6)
C(13)	54(5)	78(6)	51(5)	31(5)	26(4)	27(5)
C(14)	55(6)	65(6)	66(6)	18(5)	24(5)	15(5)
C(15)	61(6)	78(7)	91(8)	9(6)	44(6)	20(6)
C(16)	77(8)	78(8)	106(9)	10(7)	56(7)	0(6)
C(17)	108(10)	74(7)	96(9)	23(7)	55(8)	-2(7)
C(18)	92(8)	66(6)	71(6)	24(5)	50(6)	20(6)

Tab. 16 Abstände und Winkel im $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten von Tabelle 14 und 15 zugrunde. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 13. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

Abstände in pm					
Ta	- Cl(1)	234,5(3)	P	- C(1)	179,7(10)
Ta	- Cl(2)	234,5(4)	P	- C(7)	181,4(10)
Ta	- N	178,7(10)	P	- C(13)	179,4(11)
N	- P	144,6(10)			
Mittelwert der C - C-Abstände		137(2)			
Mittelwert der C - H-Abstände		97(13)			

Fortsetzung der Tabelle 16

Winkel in Grad					
Ta	- N - P	169,8(9)	N - P - C(1)	111,7(5)
N	- Ta - N'	180,0(0)*	N - P - C(7)	114,2(6)
Cl(1)	- Ta - Cl(1)'	180,0(0)*	N - P - C(13)	111,4(7)
Cl(2)	- Ta - Cl(2)'	180,0(0)*		
Cl(1)	- Ta - Cl(2)	90,1(1)		
Cl(1)	- Ta - Cl(2)'	89,9(1)		

*Die Winkel müssen aus Symmetriegründen ($\bar{1}$) 180° betragen.

2.2.1.10. Diskussion der Struktur von $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3]$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$

In der Kristallstruktur liegen isolierte $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$-Moleküle vor. Die Verbindung entspricht bis auf die noch zu diskutierenden Verhältnisse in der Ta-N-P-Gruppierung, dem in Kapitel 2.2.1.6. beschriebenen Molekül.

Im Gegensatz zur Verbindung in der Raumgruppe $P2_1/c$ sind hier keine Lösungsmittelmoleküle in die Kristallstruktur eingelagert. Dies unterstützt die Vermutung, daß das $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ als neutrales Molekül in der Kristallstruktur vorliegt und die negative Ladung des bei der "STAUDINGER-REAKTION" zunächst gebildeten $[Cl_4Ta(NPPh_3)_2]^-$-Anions, durch ein an ein Stickstoffatom angelagertes Proton ausgeglichen wird. Im vorliegenden Fall war es jedoch ebenfalls nicht möglich, das Wasserstoffatom in der Röntgenstrukturanalyse nachzuweisen, da die Lage des Stickstoffatoms selbst, aufgrund der sehr starken Fehlordnung, weniger genau bestimmt werden konnte.

Die beiden in Kapitel 2.2.1.6. angegebenen Grenzstrukturen für die Ta-N-P-Gruppierung, bei denen zwei verschieden hybridisierte Stickstoffatome diskutiert werden müssen, gelten auch hier. Beide Formen könnten mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Während im einen Fall der

Ta-N-P-Gruppierung das Stickstoffatom sp-hybridisiert ist und der Ta-N-P-Winkel annähernd 180° betragen sollte, ist das Stickstoffatom im zweiten Fall sp^2-hybridisiert, mit einem Ta-N-P-Winkel von etwa 120°.

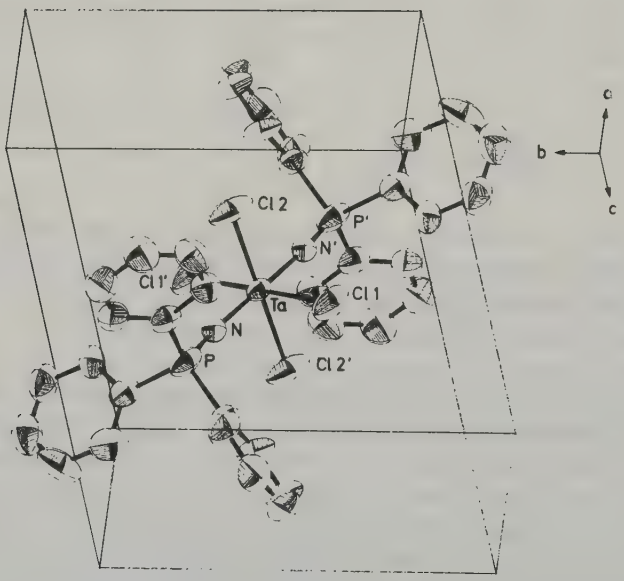


Abb. 13 Darstellung der Elementarzelle von $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Abbildung zeigt eine Projektion der Elementarzelle auf die b-c-Ebene.

Die Folge aus den beiden möglichen verschiedenen Formen ist, daß nur eine statistische Verteilung der unterschiedlich hybridisierten Stickstoffatome vorliegen kann und somit immer nur ein Mittelwert der beiden Extremlagen beobachtet werden kann. Erstaunlich ist hierbei, daß die PPh_3-Reste genau zu lokalisieren sind und auch keine ungewöhnliche Temperaturfaktoren aufweisen.

Die Ta-N- und N-P-Abstände (Ta-N = 179 pm und N-P = 145 pm; Tab. 16) sind im vorliegenden Beispiel sehr kurz. Der Vergleich mit Literaturwerten (Tab. 4 und Tab. 13) ergibt für die Ta-N-Bindung eine Bindungsordnung von ≤ 3 und für die N-P-Bindung eine solche von ≥ 2. Dies ist schon aufgrund der Oktettregel für das Stickstoffatom unmöglich und kann nur damit erklärt werden, daß eben die Lage des Stickstoffatoms nur ungenau bestimmt werden konnte.

Die übrigen Abstände und Winkel entsprechen genau denjenigen der analogen Verbindung in der Raumgruppe $P2_1/c$.

2.2.1.11. Kristalldaten und Raumgruppe von Tantal-(triphenylphosphinimin)-tetrachlorid $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$

Die dritte Sorte der bei der Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 gewonnenen Kristalle wurden zuerst in der "BÜRGER-PRÄZESSIONS-KAMERA" in Bezug auf ihr Kristallsystem und die Größe der Elementarzelle untersucht. Dazu wurden Präzessionsdiagramme um [001] und [010] von jeweils mehreren Schichtlinien mit Mo-K_α-Strahlung aufgenommen.

Die beobachtete Symmetrie 2/m und die systematischen Auslöschungen:

hOl: nur mit l = 2n und
OkO: nur mit k = 2n vorhanden

ergaben die monokline, zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die genauen Gitterkonstanten wurden mithilfe des Einkristalldiffraktometers CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS aus 25 genau vermessenen Reflexen ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

Es ergaben sich die folgenden Gitterkonstanten:

a = 932,6(9) pm
b = 1337,4(4) pm
c = 1794,3(13) pm
β = 113,94(6)°

Das Volumen der Elementarzelle ergab sich zu $2045{,}4 \cdot 10^6$ pm^3. Mithilfe der Methode von KEMPSTER und LIPSON [22] konnte berechnet werden, daß ungefähr 110 Atome in der Elementarzelle enthalten sind und damit vier Formeleinheiten oder zwei dimere Moleküle vorliegen.

2.2.1.12. Gewinnung der Reflexintensitäten

Auf dem Einkristalldiffraktometer wurden zur Strukturbestimmung 4249 Reflexe im Beugungswinkelbereich von θ = 3 bis 25° registriert. Die gewonnenen Reflexintensitäten wurden in Bezug auf die Vorpolarisation des Graphitmonochromators und dem LORENTZ- und Polarisationsfaktor korrigiert. Nach der Mittelung der symmetrieabhängigen Reflexe, wurden die so intensitätsschwachen Reflexe, die sich nicht vom Untergrund abhoben und als nicht beobachtet gewertet wurden, abgezogen. Es resultierten 3058 Reflexe, die für die Bestimmung der Struktur verwendet wurden.

Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

2.2.1.13. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$

Das Strukturmodell ergab sich aus einer PATTERSON- und anschließenden Differenzfouriersynthesen. Der PATTERSON-Synthese konnten mithilfe der HARKER-Symmetrien für die Raumgruppe $P2_1/c$ die Koordinaten des Tantals entnommen werden. Bereits nach der ersten Verfeinerung der Koordinaten des Schweratoms (R = 29,8 %) werden 2 Chlor-, 1 Phosphor- und ein Stickstoffatom aufgefunden. Nach der Verfeinerung

dieser weiteren Atome zusammen mit dem Tantal, verbesserte sich der R-Wert auf 19 % und der Differenzfouriersynthese konnten die Lagen aller Kohlenstoffatome entnommen werden. Nach der Berechnung der Koordinaten der Phenyl-Wasserstoffatome und der Verfeinerung aller weiteren Atome mit anisotropen Temperaturparametern verbesserte sich der R-Wert auf den endgültigen Wert von 4,49 %.

Ein Lösungsmittelmolekül wurde in der Kristallstruktur nicht aufgefunden. Die Ortskoordinaten der Atome sind in Tabelle 17, die anisotropen Temperaturparameter in Tabelle 18 angegeben. Tabelle 19 enthält die Abstände und Winkel.

Eine Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und der berechneten (F_c) Strukturfaktoren befindet sich in der Anlage zu dieser Arbeit in Kapitel 4. Tabelle 28. Der Berechnung liegen die Strukturparameter aus den Tabellen 17 und 18 sowie die Atomformfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN [23] zugrunde.

Tab. 17 Atomkoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten von $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ sowie individuelle, isotrope Temperaturparameter U der Atome. Die Parameter U entsprechen dem in Tabelle 1 angegebenen Ansatz. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

Atom	x/a	y/b	z/c	U [$pm^2 \cdot 10^{-1}$]
Ta	0.17487(5)	0.10541(3)	0.02994(2)	28,6(2)
Cl(1)	0.0250(3)	0.0171(2)	0.0943(1)	39(1)
Cl(2)	0.2622(5)	0.1577(2)	-0.0669(2)	77(2)
Cl(3)	-0.0364(3)	0.2186(2)	-0.0222(2)	52(2)
Cl(4)	0.3383(3)	-0.0350(2)	0.0584(2)	57(2)
N	0.2947(11)	0.1791(7)	0.1170(5)	42(5)
P	0.4025(3)	0.2486(2)	0.1906(2)	31(1)

Fortsetzung der Tabelle 17

Atom	x/a	y/b	z/c	U [$pm^2 \cdot 10^{-1}$]
C(1)	0.5883(11)	0.2666(8)	0.1845(6)	35(5)
C(2)	0.6903(16)	0.3399(10)	0.2292(8)	61(8)
C(3)	0.8355(16)	0.3496(13)	0.2257(9)	75(10)
C(4)	0.8738(15)	0.2908(11)	0.1756(9)	59(8)
C(5)	0.7728(14)	0.2185(10)	0.1306(8)	57(8)
C(6)	0.6282(13)	0.2065(9)	0.1340(6)	41(6)
C(7)	0.4251(12)	0.1921(8)	0.2844(6)	39(6)
C(8)	0.5601(14)	0.2072(12)	0.3560(7)	56(7)
C(9)	0.5706(18)	0.1709(14)	0.4285(8)	73(9)
C(10)	0.4541(23)	0.1158(11)	0.4316(9)	80(10)
C(11)	0.3185(26)	0.1354(14)	0.3626(10)	99(13)
C(12)	0.3099(21)	0.1354(14)	0.2890(8)	79(10)
C(13)	0.3064(12)	0.3666(9)	0.1840(6)	39(6)
C(14)	0.2913(15)	0.4071(10)	0.2499(8)	55(7)
C(15)	0.2148(20)	0.4961(12)	0.2433(12)	81(11)
C(16)	0.1522(21)	0.5428(12)	0.1681(15)	90(12)
C(17)	0.1707(22)	0.5042(13)	0.1025(13)	81(12)
C(18)	0.2444(18)	0.4148(9)	0.1075(8)	60(8)
H(1)	0.657(17)	0.388(11)	0.251(9)	80
H(2)	0.894(16)	0.394(11)	0.256(8)	80
H(3)	0.960(17)	0.300(12)	0.169(9)	80
H(4)	0.798(16)	0.174(11)	0.097(8)	80
H(5)	0.576(16)	0.155(11)	0.111(9)	80
H(6)	0.639(17)	0.248(11)	0.352(8)	80
H(7)	0.673(16)	0.183(11)	0.476(9)	80
H(8)	0.444(16)	0.098(11)	0.476(9)	80
H(9)	0.231(17)	0.065(11)	0.362(8)	80
H(10)	0.246(18)	0.120(12)	0.250(9)	80
H(11)	0.327(16)	0.377(11)	0.296(9)	80
H(12)	0.206(16)	0.515(11)	0.288(9)	80
H(13)	0.127(17)	0.590(12)	0.169(9)	80
H(14)	0.168(18)	0.516(12)	0.046(9)	80
H(15)	0.206(16)	0.395(11)	0.040(9)	80

Die Temperaturparameter der Wasserstoffatome sind ohne Standardabweichungen angegeben.

Tab. 18 Anisotrope Temperaturparameter der Atome von $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$ in $pm^2.10^{-1}$. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem in Tab. 2 angegebenen Ansatz. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ta	27,1(2)	34,7(2)	23,9(2)	-3,8(2)	7,2(2)	-5,8(2)
Cl(1)	41(1)	50(2)	26(1)	-4(1)	12(1)	-12(1)
Cl(2)	82(1)	102(3)	49(2)	-10(2)	38(2)	-42(2)
Cl(3)	45(2)	43(2)	68(2)	5(2)	6(1)	5(1)
Cl(4)	34(2)	53(2)	84(2)	-15(2)	7(2)	5(1)
N	46(6)	49(6)	31(5)	-19(4)	-3(4)	-1(5)
P	31(1)	37(1)	27(1)	-7(1)	9(1)	-6(1)
C(1)	27(5)	51(6)	28(5)	-7(5)	6(4)	-3(5)
C(2)	56(8)	61(9)	65(8)	-37(7)	35(7)	-21(8)
C(3)	49(8)	102(12)	75(10)	-39(9)	30(7)	-34(8)
C(4)	40(7)	69(9)	69(9)	3(7)	27(7)	-5(7)
C(5)	46(7)	62(8)	63(8)	-10(6)	28(6)	5(6)
C(6)	40(6)	51(7)	33(5)	-7(5)	16(5)	-1(5)
C(7)	39(6)	37(6)	41(6)	-10(5)	18(5)	-3(5)
C(8)	43(7)	83(10)	43(7)	2(7)	11(6)	1(7)
C(9)	68(9)	111(13)	39(7)	14(7)	14(7)	-1(9)
C(10)	140(15)	45(8)	55(9)	17(7)	53(10)	23(9)
C(11)	142(17)	85(12)	71(10)	-13(9)	64(12)	-43(12)
C(12)	98(12)	97(12)	42(7)	-13(8)	34(8)	-37(10)
C(13)	41(6)	35(6)	41(6)	-7(5)	15(5)	-9(5)
C(14)	55(7)	54(8)	56(7)	-8(6)	30(6)	2(6)
C(15)	88(11)	59(9)	97(13)	-23(9)	47(11)	-4(8)
C(16)	74(11)	42(9)	153(17)	16(10)	43(11)	10(8)
C(17)	96(12)	62(10)	85(13)	16(10)	23(11)	6(9)
C(18)	86(10)	36(7)	56(8)	13(6)	16(7)	6(7)

Tab. 19 Abstände und Winkel im $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$. Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten von Tab. 17 und 18 zugrunde. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 14. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

Abstände in pm			
Ta - Cl(1)	244,8(3)	Ta - N	180,1(8)
Ta - Cl(1)'	278,5(3)	P - N	159,3(9)
Ta - Cl(2)	233,7(4)	P - C(1)	179,6(14)
Ta - Cl(3)	235,6(3)	P - C(7)	177,8(12)
Ta - Cl(4)	234,0(3)	P - C(13)	179,5(11)
Mittelwert der C - C - Abstände	137(3)		
Mittelwert der C - H - Abstände	82(16)		

Winkel in Grad			
Ta - N - P	176,8(7)	Cl(1) - Ta - Cl(3)	87,2(1)
Cl(1) - Ta - Cl(2)	161,0(1)	Cl(2) - Ta - Cl(3)	90,0(1)
Cl(3) - Ta - Cl(4)	165,4(1)	Cl(1) - Ta - Cl(4)	87,5(1)
Cl(1)' - Ta - N	178,7	Cl(2) - Ta - Cl(4)	90,6(1)
Cl(1) - Ta - N	97,3(4)	N - P - C(1)	109,1(6)
Cl(2) - Ta - N	101,7(4)	N - P - C(7)	109,2(5)
Cl(3) - Ta - N	96,7(3)	N - P - C(13)	109,1(5)
Cl(4) - Ta - N	97,5(3)		

2.2.1.14. Diskussion der Struktur von $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$

Das Tantal-(triphenylphosphinimin)-tetrachlorid liegt in der Kristallstruktur dimer vor (Abb. 14). Die Monomeren sind über asymmetrische Chlorbrücken verknüpft, wobei jedes Tantalatom die bevorzugte Koordinationszahl sechs in Form eines verzerrten Oktaeders erreicht. Die längere Ta-Cl-Bindung in der Chlorbrücke befindet sich in "trans"-Stellung zur Phosphinimingruppe, die über das Stickstoffatom an das Tantal gebunden ist. Die Dimeren besitzen Zentrosymmetrie. Demgemäß sind die sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphinimin-

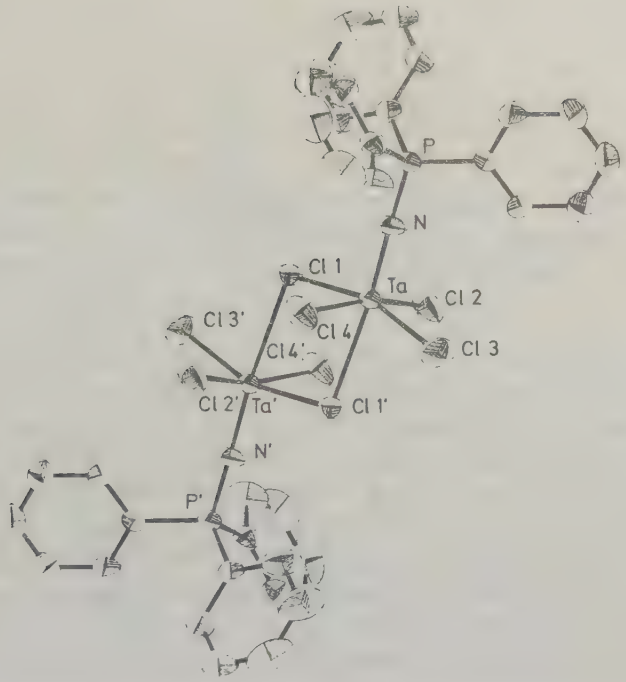


Abb. 14 Darstellung eines $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$-Moleküls in Projektion parallel [010], mit einer Drehung um die c-Achse von 20°

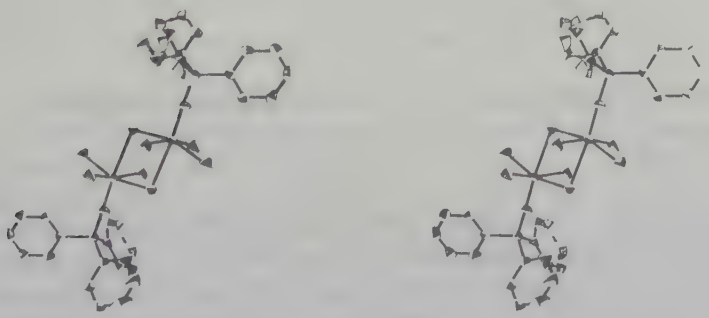


Abb. 15 Stereoskopische Darstellung eines $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$-Moleküls

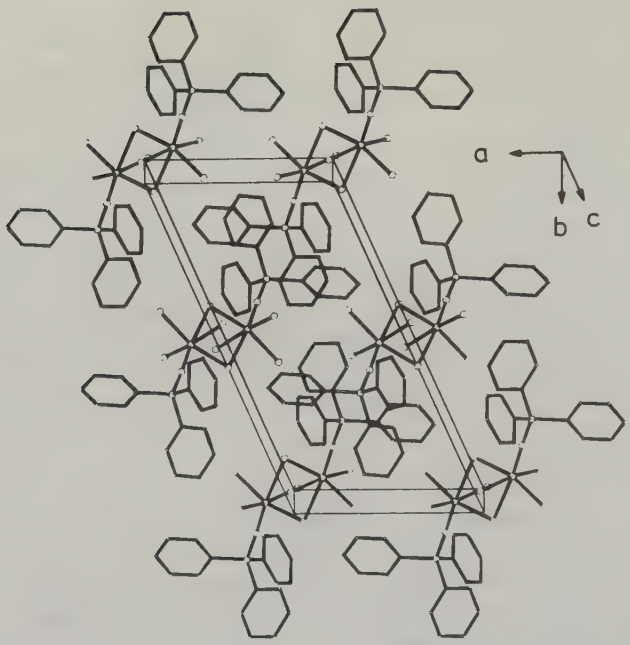


Abb. 16 Darstellung eines Ausschnitts aus der Elementarzelle von $[Ta(NPPh_3)Cl_4]$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ parallel [010], mit einer Drehung um die a- und c-Achsen mit jeweils 5^o

liganden räumlich günstig, einander gegenüberliegend angeordnet.

Ein Vergleich mit der Struktur des $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ (Kapitel 2.1.1.4.. Abb.2) zeigt, daß mit dem $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$ eine, bezüglich der Molekülstruktur, isostrukturelle Verbindung aufgefunden wurde. Die beiden Verbindungen kristallisieren aber in verschiedenen Raumgruppen, so daß man sie nicht als isotyp bezeichnen kann. Der Unterschied liegt darin, daß in die Kristallstruktur der Niob-Verbindung Lösungsmittelmoleküle eingelagert sind, die in der Elementarzelle der Tantal-

Verbindung fehlen.

Ein Grund dafür kann nicht angegeben werden, warum die Niob-Verbindung mit einem Molekül Lösungsmittel auskristallisiert und die Tantal-Verbindung nicht. Die Einlagerung von Solvatmolekülen in die Kristallstruktur kann auch nicht als typisch für die Verbindungen bezeichnet werden, da das $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ einmal mit Lösungsmittelmolekül in der Raumgruppe $P2_1/c$ und zum anderen in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ohne Lösungsmittelmolekül auskristallisiert.

Wie beim $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ liegt auch beim $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$ der interessanteste Aspekt der Struktur in der Geometrie der Metall-Stickstoff-Phosphor-Gruppierung. In Tabelle 4 (Seite 17 f) sind die Metall-Stickstoff- und die Stickstoff-Phosphor-Abstände sowie die zugehörigen Winkel einander gegenübergestellt. Während die beiden identischen Verbindungen des Niobs und des Tantals in ihren Bindungsabständen und Winkeln vergleichbar sind, weicht das $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ bei diesen Werten etwas ab, was auf die unterschiedlichen Bindungsordnungen zurückzuführen ist.

Das in Kapitel 2.1.1.4. entwickelte Bindungskonzept für die Nb-N-P-Gruppierung läßt sich ohne Abstriche auch auf die Ta-N-P-Gruppierung anwenden. So beträgt die Bindungsordnung für die Ta-N-Bindung ungefähr 2 und für die N-P-Bindung ebenfalls annähernd 2. Die geringe Abweichung von 2 pm liegt innerhalb der Fehlergrenze.

Die Tantal-Chlor-Abstände zu den endständigen Atomen Cl(2), Cl(3) und Cl(4) entsprechen mit 233 bis 235 pm (Tab. 19) kovalenten Einfachbindungen, die auch im $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ gefunden wurden. Die Bindung zu Cl(1) ist naturgemäß mit 245 pm etwas länger, da dieses Atom die Brückenfunktion ausübt. Der Abstand des Atoms Cl(1) zum Atom Ta' (Abb. 14) ist mit 278 pm extrem lang. Offenbar liegt auch hier ein "trans-Effekt" der Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung vor. Dieser Effekt [38] wurde auch im $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ beobachtet.

Innerhalb des Triphenylphosphins liegen alle Abstände und Winkel im erwarteten Bereich. Die P-C-Abstände betragen im Mittel 178,5 pm. Die C-C-Abstände schwanken zwischen 135 und 139 pm, mit einem Mittelwert von 137 pm.

2.2.1.15. Zusammenfassende Diskussion der bei der Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 entstandenen und mithilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Verbindungen

Wie die Betrachtung der in den letzten Kapiteln besprochenen Verbindungen zeigt, entstehen bei der Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 zwei unterschiedliche Moleküle, von denen eines außerdem noch in zwei verschiedenen Raumgruppen auskristallisiert. In Kapitel 2.2.1. wurde bereits darauf hingewiesen, daß verschiedene Verbindungen entstehen und ein Vorschlag zum Reaktionsmechanismus gemacht.

Es bleibt jetzt noch die Frage offen, weshalb sich das im einen Fall entstehende $[Cl_4Ta(NPPh_3)_2]^-$-Anion durch die Anlagerung eines Protons an eine der Triphenylphosphinimin-Gruppen stabilisiert und woher das Proton kommt.

Eine denkbare Möglichkeit für die Herkunft dieses Protons besteht in einer partiellen Hydrolyse eines Teils der Reaktionsprodukte. Wie bei der Hydrolyse des $TaCl_5$ zum $Ta_2O_5 \cdot aq$ und HCl kann auch bei der partiellen Hydrolyse des $[Cl_4Ta(NPPh_3)_2]^-$ Chlorwasserstoffgas entstehen, das dann als Protonenlieferant dient.

Zur Klärung dieser Frage wurde ein Ansatz der Reaktionsprodukte von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 in Lösung mit trockenem HCl-Gas versetzt.

2.2.2. Umsetzung der Reaktionsprodukte von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 mit trockenem Chlorwasserstoff HCl

Wie im letzten Kapitel angesprochen, wurde in eine Reaktionslösung von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 trockenes, gasförmiges Chlorwasserstoffgas eingeleitet, um die Frage klären zu können, ob es an einer der Triphenylphosphinimingruppen zur Anlagerung eines Protons kommen kann.

Wie die Röntgenstrukturanalyse und das Schwingungsspektrum der entstandenen Verbindung zeigen, war das gebildete Produkt, das nach einigen Tagen im Kühlschrank kristallin anfiel $[HPPh_3]^+[TaCl_6]^-$ und trug damit nichts zur Klärung der obengenannten Frage bei.

2.2.2.1. IR-Spektrum von Triphenylphosphonium-hexachlorotantalat(V) $[HPPh_3]^+[TaCl_6]^-$

Die folgende Abbildung (Abb. 17) zeigt das IR-Spektrum von $[HPPh_3]^+[TaCl_6]^-$ im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} als KBr-Pressling.

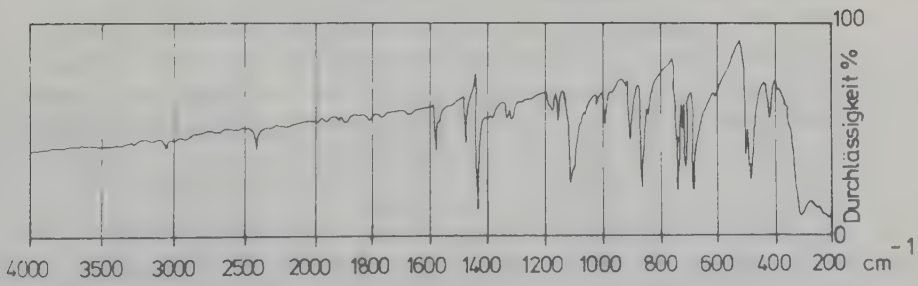


Abb. 17 IR-Spektrum von $[HPPh_3]^+[TaCl_6]^-$ im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} als KBr-Pressling

Entsprechend dem Aufbau der Verbindung sollte man Absorptionsbanden für die Ta-Cl-Oktaeder-Schwingungen sowie für die Schwingungen des $HPPh_3$-Systems erhalten.

Durch Vergleich der IR-Spektren von Benzol [65], PPh_3 [66] und $HPPh_2$ [67] lassen sich die Banden, die auf Schwingungen der Phenylgruppe, der P-C-Bindungen sowie die Absorption der P-H-Schwingung eindeutig zuordnen.

Interessant ist, daß die Lage der P-H-Schwingung beim Übergang vom $HPPh_2$ zum $HPPh_3^+$-Kation um 140 cm^{-1} erhöht wird. Diese Verschiebung ist dadurch zu erklären, daß der Phosphor im Falle des $HPPh_2$ noch ein nichtbindendes Elektronenpaar besitzt.

Des weiteren findet man bei 310 cm^{-1} eine sehr starke Absorptionsbande, die der asymmetrischen Ta-Cl-Schwingung zuzuordnen ist. Dieser Wert liegt im erwarteten Bereich und läßt sich auch mit dem $[Et_4N]^+[TaCl_6]^-$ [68] vergleichen, das ebenfalls $TaCl_6$-Oktaeder enthält (ν_{as} $TaCl_6$ = 320 cm^{-1}). Des weiteren findet man im $[Et_4N]^+[TaCl_6]^-$ bei 160 cm^{-1} eine mittelstarke Absorption des $TaCl_6$-Oktaeders (ζ_{as} $TaCl_6$), die im vorliegenden Fall nicht beobachtet werden konnte, da sie außerhalb des Messbereiches liegt.

Tab. 20 Charakteristische Valenzschwingungsfrequenzen in cm^{-1} von $HPPh_2$, $[(Et_4N)(TaCl_6)]$ und $[(HPPh_3)(TaCl_6)]$

Zuordnung	$HPPh_2$	$[(Et_4N)(TaCl_6)]$	$[(HPPh_3)(TaCl_6)]$
ν P-H	2290sst	-	2430m
ν P-C	1437sst	-	1436sst
ν_{as} $TaCl_6$	-	320	310sst
(sst = sehr stark; m = mittel stark)			

2.2.2.2. Kristalldaten und Raumgruppe von Triphenylphosphonium-hexachlorotantalat(V) $[(HPPh_3)(TaCl_6)]$

Das Kristallsystem und die Abmessungen der Elementarzelle wurden mit BÜRGER-Präzessionsdiagrammen um [100], [010] und [001] von jeweils mehreren Schichtlinien mit Mo-K_α-Strahlung bestimmt.

Aufgrund der auf den Einkristall-Aufnahmen beobachteten LAUE-Symmetrie m m m erwies sich die Substanz als orthorhombisch. Außerdem zeigte der Vergleich der Äquatoraufnahmen mit den zugehörigen höheren Schichten, daß keine integralen Auslöschungen auftreten und somit ein primitives Gitter vorliegt. Die beobachteten zonalen Auslöschungen:

0kl: nur mit k + l = 2n und
hk0: nur mit h = 2n vorhanden

ergeben als mögliche Raumgruppen:

Nr. 33 $Pn2_1a$ [73] oder
Nr. 62 Pnma [73]

zwischen denen man aufgrund der Einkristallaufnahmen zunächst nicht unterscheiden konnte. Im Rahmen der Strukturbestimmung erwies sich dann die zentrosymmetrische Raumgruppe Pnma als die richtige.

Die aus den Einkristallaufnahmen nur ungenau erhaltenen Gitterkonstanten wurden mithilfe des Einkristalldiffraktometers CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS aus 25 genau vermessenen Reflexen ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert:

a = 1383,3(5) pm
b = 1393,0(6) pm
c = 1143,1(5) pm
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Das Volumen der Elementarzelle ergab sich zu $2203 \cdot 10^6$ pm^3.

Mithilfe der Methode von KEMPSTER und LIPSON [22] ergab sich die Zahl von 120 Atomen und damit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

2.2.2.3. Gewinnung der Reflexintensitäten

Auf dem Einkristalldiffraktometer wurden zur Strukturbestimmung 1450 Reflexe im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3$ bis 23° registriert. Die gewonnenen Reflexintensitäten wurden in Bezug auf die Vorpolarisation des Graphitmonochromators und den LORENTZ- und Polarisationsfaktor korrigiert. Nach Abzug der intensitätsschwachen Reflexe, die sich vom Untergrund nicht abhoben, resultierten für die Strukturbestimmung 849 symmetrieunabhängige Reflexe.

Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

2.2.2.4. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des Triphenylphosphonium-hexachlorotantalat(V) $[(HPPh_3)(TaCl_6)]$

Das Strukturmodell ergab sich aus einer PATTERSON- und anschließenden Differenzfouriersynthesen. Der PATTERSON-Synthese konnten mithilfe der HARKER-Symmetrie für die Raumgruppe Pnma und der Annahme von vier Formeleinheiten pro Elementarzelle die Koordinaten des Tantalatoms entnommen werden. Das Tantalatom besetzt die spezielle Lage 4c. Aus diesem Grund mußten für den ersten Verfeinerungszyclus noch die Koordinaten eines Chloratoms mit verwendet werden, die ebenfalls der PATTERSON-Synthese entnommen werden konnten. Dieser erste Verfeinerungszyclus erbrachte einen R-Wert von 36 % und die Differenzfourier-Synthese lieferte die Lagen der weiteren Chloratome sowie des Phosphoratoms. Weitere Verfeinerungen und Differenzfourier-Synthesen ergänzten das Strukturmodell.

Bemerkenswerterweise ließ sich das Wasserstoffatom der Triphenylphosphoniumgruppe eindeutig lokalisieren, während die Wasserstoffatome der Phenylgruppen nur über die Berechnung ihrer Koordinaten zugänglich waren.

Letzlich ergab sich ein R-Wert von 7,14 % indem das Tantal- die vier Chlor- und das Phosphoratom noch mit anisotropen Temperaturparametern behandelt wurden.

Die Ortskoordinaten der Atome sind in Tabelle 21, die anisotropen Temperaturparameter in Tabelle 22 angegeben. Tabelle 23 enthält die Abstände und Winkel.

Eine Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und der berechneten (F_c) Strukturfaktoren befindet sich in der Anlage zu dieser Arbeit in Kapitel 4. Tab. 29. Der Berechnung liegen die Strukturparameter aus den Tabellen 21 und 22 sowie die Atomformfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN [23] zugrunde.

Tab. 21 Atomkoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten von $[(HPPh_3)(TaCl_6)]$ in der Raumgruppe Pnma sowie individuelle, isotrope Temperaturparameter U der Atome. Die Parameter U entsprechen dem in Tab. 1 angegebenen Ansatz. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U[pm^2 \cdot 10^{-1}]$
Ta	0.0731(1)	0.2500(0)	0.1275(2)	44(1)
Cl(1)	-0.0888(7)	0.2500(0)	0.1982(12)	70(8)
Cl(2)	0.0289(5)	0.1306(5)	-0.0061(8)	61(5)
Cl(3)	0.2284(8)	0.2500(0)	0.0449(11)	60(7)
Cl(4)	0.1128(7)	0.1307(6)	0.1527(11)	83(6)
P	0.1826(7)	-0.2500(0)	0.1527(11)	43(6)
H(1)	0.1435	-0.2500	0.0807	80

Fortsetzung der Tabelle 21

Atom	x/a	y/b	z/c	U[$pm^2 \cdot 10^{-1}$]
C(1)	0.1026(30)	-0.2500(0)	0.2718(41)	48(12)
C(2)	0.0747(22)	-0.1642(20)	0.3243(25)	42(8)
C(3)	0.0102(20)	-0.1603(20)	0.4270(26)	42(8)
C(4)	-0.0159(36)	-0.2500(0)	0.4765(47)	46(15)
C(5)	0.2498(11)	-0.3569(12)	0.1473(12)	32(6)
C(6)	0.2460(11)	-0.4142(12)	0.0474(12)	49(7)
C(7)	0.2945(11)	-0.5020(12)	0.0445(12)	44(7)
C(8)	0.3474(11)	-0.5325(12)	0.1415(12)	57(8)
C(9)	0.3519(11)	-0.4752(12)	0.2414(12)	51(8)
C(10)	0.3034(11)	-0.3874(12)	0.2443(12)	45(7)
H(2)	0.1014	-0.0976	0.2883	80
H(3)	-0.0156	-0.0931	0.4624	80
H(4)	-0.0470	-0.2500	0.5310	80
H(5)	0.2051	-0.3907	0.0281	80
H(6)	0.2917	-0.5462	0.0328	80
H(7)	0.3851	-0.5462	0.0328	80
H(8)	0.3851	-0.5999	0.1398	80
H(9)	0.3921	-0.4982	0.3171	80
H(10)	0.3055	-0.3427	0.3218	80

Die Koordinaten und die Temperaturparameter der Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert und sind deshalb ohne Standardabweichungen angegeben.

Tab. 22 Anisotrope Temperaturparameter der Atome von $[(HPPh_3)(TaCl_6)]$ in $pm^2 \cdot 10^{-1}$. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem in Tab. 2 angegebenen Ansatz.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ta	41(1)	33(1)	60(2)	0	4(1)	0
Cl(1)	37(7)	74(7)	88(10)	0	27(6)	0
Cl(2)	52(5)	49(4)	84(7)	20(3)	0(5)	18(7)
Cl(3)	53(6)	54(6)	75(9)	0	6(6)	0
Cl(4)	89(6)	73(5)	85(8)	17(7)	2(5)	10(7)
P	37(5)	44(6)	50(9)	0	5(6)	0

Tab. 23 Abstände und Winkel im $[(HPPh_3)(TaCl_6)]$. Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten von Tab. 21 und 22 zugrunde. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 18. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

Abstände in pm	
Ta - Cl(1) 237,2(10)	
Ta - Cl(2) 234,4(8)	
Ta - Cl(3) 233,6(11)	
Ta - Cl(4) 232,5(10)	
P - C(1) 177(5)	
P - C(5) 176(5)	
P - H(1) 98	
Mittelwert der C-C-Abstände 141(6)	
Mittelwert der C-H-Abstände 98(10)	
Winkel in Grad	
Cl(1) - Ta - Cl(2) 88,6(3)	Cl(2) - Ta - Cl(4) 89,1(3)
Cl(1) - Ta - Cl(3) 176,3(5)	Cl(3) - Ta - Cl(4) 92,6(3)
Cl(1) - Ta - Cl(4) 90,0(3)	Cl(2) - Ta - Cl(2)' 180,0
Cl(2) - Ta - Cl(3) 88,8(3)	Cl(4) - Ta - Cl(4)' 180,0

Fortsetzung der Tabelle 23

	Winkel in Grad
H(1) - P - C(1)	106,7
H(1) - P - C(5)	104,4
C(1) - P - C(5)	109,7

2.2.2.5. Diskussion der Struktur von $[(HPPh_3)(TaCl_6)]$

In der Kristallstruktur des Triphenylphosphonium-hexachlorotantalat(V) liegen isolierte $[TaCl_6]^-$-Oktaeder und $[HPPh_3]^+$-Tetraeder vor, d. h. die Verbindung ist ionisch aufgebaut.

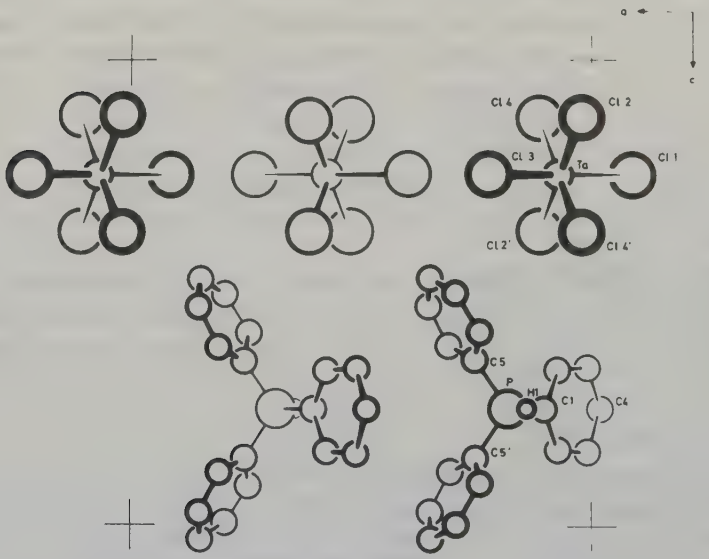


Abb. 18 Darstellung der Struktur des $[(HPPh_3)(TaCl_6)]$. Die Abb. stellt eine Projektion paralell [001] der halben Elementarzelle dar. Die untere Hälfte der Elementarzelle ist der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Obwohl die Punktsymmetrie der $[TaCl_6]^-$-Oktaeder strenggenommen nur m (c_s) beträgt, kann man sie jedoch in sehr guter Näherung durch die Symmetrie m3m (O_h) beschreiben. Die Tantal-Chlor-Abstände schwanken zwischen 232 und 237 pm und die Chlor-Tantal-Chlor-Winkel zwischen 88,6 und 90°, so daß nahezu innerhalb der Fehlergrenzen ein idealer Oktaeder resultiert. Daß dieser trotzdem nur die Punktsymmetrie c_s besitzt, liegt wohl am zusätzlichen Einbau der Kationen in das Kristallgitter. Die Atome Ta, Cl(1) und Cl(3) liegen in der Spiegelebene, während Cl(2) und Cl(4) außerhalb der Spiegelebene liegen und durch die Symmetrie m in die Atome Cl(2)' und Cl(4)' überführt werden und den Oktaeder ergänzen.

Die Punktsymmetrie des $[HPPh_3]^+$-Tetraeders beträgt ebenfalls m (c_s). Das Phosphoniumproton, das Phosphoratom zwei Kohlenstoffatome eines Phenylringes und ein Proton dieses Phenylringes liegen speziell, d. h. auf der Spiegelebene. Der zweite Phenylring der Phosphoniumgruppe liegt außerhalb der Spiegelebene und wird durch die Symmetrieoperation m in sein Spiegelbild überführt und ergänzt das Triphenylphosphonium-Tetraeder.

2.2.3. Umsetzung von Tantaltetrachloridazid $TaCl_4N_3$ mit Triphenylamin NPh_3

Wie schon in Kapitel 2.1.3. angesprochen, sollte durch die Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit NPh_3 versucht werden, ob es möglich ist, den Anlagerungskomplex des NPh_3 an das $TaCl_4N_3$ ohne Zersetzung fassen zu können. Die Struktur dieses Anlagerungskomplexes wäre insofern interesssant gewesen, als damit weitere Aussagen über den Reaktionsmechanismus der "STAUDINGER-REAKTION" möglich gewesen wären. Bei den Reaktionen von $NbCl_4N_3$ und $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 bleibt noch die Frage ungeklärt, ob die dimeren Tetrachloridazide nach der Anlagerung des Triphenylphosphins in monomere Einheiten zerfallen, bevor die Stickstoff-Abspalung einsetzt.

Außerdem interessierte das mögliche, der Reaktion mit PPh_3 analoge $Cl_4Ta{\equiv}N\text{-}NPh_3$, da hier aufgrund der maximalen Vierbindigkeit des Stickstoffs eine $Ta{\equiv}N$-Dreifachbindung möglich sein sollte. Zudem werden Verbindungen der Art $L_nM{\equiv}N\text{-}NR_3$ von CHATT [74] als mögliche Zwischenstufe bei der Fixierung und Reduktion des molekularen Stickstoffs angesehen.

Genau wie bei der Reaktion von $NbCl_4N_3$ mit NPh_3 wird auch hier NPh_3 in einem Mehrhalskolben vorgelegt und eine Lösung von $TaCl_4N_3$ in 1.2-Dichlorethan zugetropft. Bereits nach wenigen Tropfen färbt sich die Lösung intensiv rot und es fällt ein dunkelroter Niederschlag aus. Der Lösung wurden in unregelmäßigen Abständen Proben entnommen und IR-spektroskopisch untersucht.

Leider war der dunkelrote Niederschlag amorph, so daß von der Verbindung keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. Versuche, die Verbindung aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukristallisieren, schlugen fehl.

Ein interessanter Aspekt des Anlagerungskomplexes ist seine Stabilität. Weder mehrstündiges Rückflußkochen noch längerfristiges Stehenlassen (bis zu sechs Monaten) führen zur Zersetzung, was mithilfe der IR-Spektroskopie

(siehe nächstes Kapitel) nachgewiesen werden konnte. Allerdings ist der Komplex noch immer feuchtigkeitsempfindlich. Die partielle Hydrolyse führt zu blaugrünen Lösungen, deren Farbe auf teilweise Reduktion des Tantals zurückzuführen sein könnte.

2.2.3.1. IR-Spektrum des Anlagerungskomplexes von NPh_3 an $TaCl_4N_3$

Die folgende Abbildung (Abb. 19) zeigt unter I das IR-Spektrum des freien NPh_3-Liganden. II stellt die asymmetrische Valenzschwingungsfrequenz des $TaCl_4N_3$ dar. In III ist das Spektrum des bei 0°C entstandenen Anlagerungskomplexes von NPh_3 an $TaCl_4N_3$ dargestellt, während IV den selben Ansatz nach 18 Stunden bei Raumtemperatur zeigt. IR-Spektren, die vom selben Ansatz nach längeren Reaktionszeiten sowie nach längerstündigem Rückflußkühlen aufgenommen wurden, unterscheiden sich nicht von dem unter IV dargestellten Spektrum.

Das auffallendste Merkmal der Spektren III und IV sind die Valenzschwingungsfrequenzen bei etwas über 2000 cm^{-1}. Vergleicht man diese Absorptionsbanden mit der Lage der asymmetrischen Valenzschwingungsfrequenz der Azid-Gruppe im $TaCl_4N_3$ (Spektrum II), so stellt man fest, daß sie zu tieferem Feld verschoben sind. Derselbe Effekt wurde auch schon beim IR-Spektrum des Anlagerungskomplexes von PPh_3 an $TaCl_4N_3$ beobachtet (Spektrum III, Abb. 7). Während diese Absorptionsbande im Falle des Reaktionsproduktes mit PPh_3 bei Zimmertemperatur rasch verschwindet, was durch die Zersetzung des Anlagerungskomplexes zustande kommt, bleibt sie im Falle der Reaktionsprodukte mit NPh_3 erhalten.

Dies kann als Beweis dafür angesehen werden, daß die Überlegungen der Kapitel 2.1.2. und 2.1.3. richtig waren, daß es möglich sein sollte, das "STAUDINGER-ADDUKT" auf dem Umweg über Stickstoff-Basen fassen zu können.

Daß es im Falle der Reaktion mit $NbCl_4N_3$ nicht gelang, liegt daher lediglich an der Instabilität des $NbCl_4N_3$ und nicht an den verwendeten Basen.

Die Lage der asymmetrischen Valenzschwingungsfrequenz der Azidgruppe im NPh_3-Anlagerungskomplex (Spektren III und IV, Abb. 19) wird um den gleichen Betrag zu tieferem Feld verschoben wie im PPh_3-Anlagerungskomplex (Spektrum III, Abb. 7). In beiden Komplexen liegt die ν_{as} bei 2110 cm^{-1}.

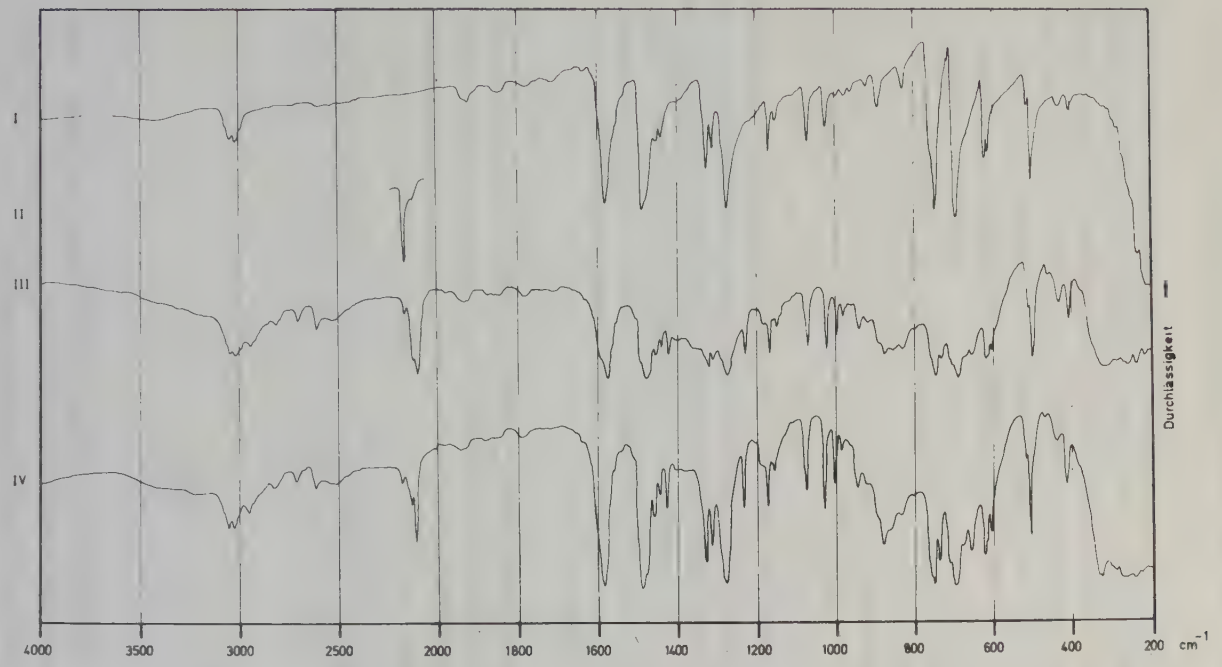


Abb. 19 Darstellung der IR-Schwingungsspektren im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} von: I = NPh_3 als KBr-Pressling; II = ν_{as} von $TaCl_4N_3$; III = Anlagerungskomplex von NPh_3 an $TaCl_4N_3$ als Film auf KBr-Fenstern bei 0°C; IV = Anlagerungskomplex von NPh_3 an $TaCl_4N_3$ als Film auf KBr-Fenstern nach 18 Stunden bei Raumtemperatur

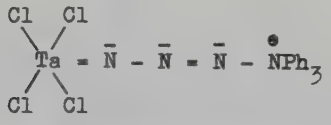
Tab. 24 Charakteristische Valenzschwingungsfrequenzen in cm^{-1} entsprechend den Verbindungen in Abb. 19 sowie des Anlagerungskomplexes von PPh_3 an $TaCl_4N_3$ (Abb. 7 und Tab. 7)

Zuordnung	II	III	IV	PPh_3-Addukt
N_3	2196st	2165s	2165s	-
	2135s	2135st	2135st	-
	-	2110st	2110st	2110st
Ta-N	-	875s	875st	855st
Ta-Cl	-	325st	325st	320st
(st = stark; s = schwach)				

Betrachtet man die Lagen der Valenzschwingungsfrequenzen der Tantal-Stickstoff-Bindungen in den Komplexen II und IV sowie im PPh_3-Addukt, so stellt man fest, daß auch der Anlagerungskomplex mit NPh_3 Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungsanteile aufweisen muß, ja daß die Metall-Stickstoff-Bindung sogar noch stärker sein muß, da die zugehörige Bande nach höherem Feld verschoben wurde.

Die Lagen der Valenzschwingungsfrequenzen der Tantal-Chlor-Bindungen entsprechen sich und liegen im gleichen Bereich wie in allen anderen in dieser Arbeit diskutierten Tantal-Verbindungen.

Auf Grund des IR-Spektrums kann für den Anlagerungskomplex des NPh_3 an $TaCl_4N_3$ der folgende Strukturvorschlag gemacht werden.



Ob der Anlagerungskomplex monomer oder dimer vorliegt, kann mittels des IR-Spektrums nicht entschieden werden. Auch das Massenspektrum trug nichts zur Klärung bei.

2.2.4. Umsetzung von Tantaltetrachloridazid $TaCl_4N_3$ mit Phosphortrichlorid PCl_3

Als letzte Umsetzung soll die Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit PCl_3 besprochen werden. MÜLLER, LORENZ und SCHMOCK [47] versetzten Triazidocarbenium-hexachloroantimonat mit Phosphortrichlorid und erhielten Tris(trichlorphosphorandiylamino)carbenium-hexachloroantimonat $[C(N{=}PCl_3)_3]^+SbCl_6^-$. Zur Aktivierung der Reaktion war UV-Bestrahlung notwendig.

Nachdem die Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 im Sinne einer "STAUDINGER-REAKTION" abläuft, wurde versucht, ob sich auch PCl_3 als "LEWIS-BASE" bei anorganischen Aziden eignet. Dazu wurde frisch destilliertes PCl_3 in trockenem 1.2-Dichlorethan gelöst und zu einer Lösung von $TaCl_4N_3$ im selben Lösungsmittel getropft. Auch nach längerer Reaktionszeit und gelindem Erwärmen konnte keine Stickstoff-Entwicklung beobachtet werden. Außerdem konnte im IR-Spektrum weder das Auftreten einer P-N-Schwingung noch die Ausbildung eines Anlagerungskomplexes von PCl_3 an $TaCl_4N_3$ beobachtet werden.

Offensichtlich eignet sich PCl_3 nicht als "LEWIS-BASE" für die "STAUDINGER-REAKTION". Es scheint eher so zu sein, daß eine Reaktion mit PCl_3 nur durch UV-Strahlung erzwungen werden kann, was dann einen anderen Reaktionsmechanismus für die Phosphinimin-Bildung voraussetzt. Bei der Reaktion von MÜLLER, LORENZ und SCHMOCK [47] fallen nach einer pers. Mitteilung von U. MÜLLER sehr viele Nebenprodukte an, so daß ein Reaktionsmechanismus mit einem Nitren als Zwischenprodukt als wahrscheinlicher angesehen werden darf.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Allgemeines zur Ausführung der Experimente

Da sowohl ein Teil der Ausgangsverbindungen sowie die dargestellten Niob- und Tantal-Verbindungen gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindlich sind, mußten besondere Arbeitstechniken angewendet werden. Die verwendeten Glasgeräte wurden durch mehrstündiges Evakuieren von restlichen Feuchtigkeitsspuren befreit ind anschließend mit reinstem Stickstoff kräftig gespült. Der Stickstoff wurde über P_2O_3 getrocknet und zur Entfernung letzter Sauerstoffspuren über 6o cm lange Türme mit BTS-Katalysator geleitet. Die Aufbewahrung der Substanzen erfolgte in SCHLENK-Gefäßen unter Schutzgasatmosphäre.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet, in Umlaufdestillen mit Stickstoff gesättigt und jeweils frisch destilliert.

3.2. Ausgangsverbindungen

Niobpentachlorid $NbCl_5$ [69]

$NbCl_5$ wurde durch Überleiten von mit konz. H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknetem Chlor dargestellt. Dazu wird in einem beidseitig mit P_2O_5-Trockenrohren verschlossenen, ein Meter langen Quarzrohr mit Einschnürungen, Niob-Granulat (Firmen MERCK und HERAEUS) bei 250 bis 300°C mit Chlor zur Reaktion gebracht. Das gebildete $NbCl_5$ wird anschließend zur Reinigung und zum Abtrennen des in Spuren mitgebildeten $NbOCl_3$, mehrmals im Chlorstrom sublimiert.

Tantalpentachlorid $TaCl_5$ [70]

$TaCl_5$ wird auf die gleiche Art und Weise wie $NbCl_5$ aus Tantal-Granulat (Firmen MERCK und HERAEUS) und Chlor dargestellt und ebenfalls mehrmals im Chlorstrom sublimiert.

Natriumazid NaN_3

NaN_3 (Firma MERCK) wurde im Hochvakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Niobtetrachloridazid $NbCl_4N_4$ [1 - 3]

$NbCl_4N_3$ wurde nach der Methode von A. SCHMIDT [3] aus $NbCl_5$ und NaN_3 dargestellt. $NbCl_5$ und NaN_3 werden im Molverhältnis 1 : 0,55 in 1.2-Dichlorethan aufgeschlämmt und bei Zimmertemperatur 2 bis 3 Stunden gerührt. Das in 1.2-Dichlorethan sehr gut lösliche $NbCl_4N_3$ wird vom unlöslichen $NaNbCl_6$ abfiltriert und direkt zu den Folgereaktionen eingesetzt.

Tantaltetrachloridazid $TaCl_4N_3$ [1 - 3]

$TaCl_4N_3$ wurde ebenfalls nach der Methode von A. SCHMIDT [3] aus $TaCl_5$ und NaN_3 im Molverhältnis 1 : 0,55 in 1.2-Dichlorethan dargestellt. Die Reaktionszeit beträgt 10 bis 15 Stunden. Das in 1.2-Dichlorethan sehr gut lösliche $TaCl_4N_3$ wird vom unlöslichen $NaTaCl_6$ abfiltriert und direkt zu den Folgereaktionen eingesetzt.

Triphenylphosphin PPh_3

PPh_3 (Firma MERCK) wurde in absolutem und mit Stickstoff gesättigtem Dichlormethan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Triphenylamin NPh_3

NPh_3 (Firma RIEDEL-DE HAËN) wurde in absolutem und mit Stickstoff gesättigtem Dichlormethan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Benzylidenbenzylamin Ph-CH=N-CH_2-Ph [57]

Ph-CH=N-CH_2-Ph wurde nach der Methode von MASON und WINDER [57] aus Benzaldehyd und Benzylamin in Toluol dargestellt. Das entstehende Wasser wird mit einem Wasserabscheider entfernt. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat und dem Abziehen des Lösungsmittels wird die "SCHIFFSCHE-BASE" mehrmals im Hochvakuum destilliert.

Phosphortrichlorid PCl_3

PCl_3 (Firma RIEDEL-DE HAËN) wurde im Vakuum destilliert und vor der Reaktion mit Eisenpulver von HCl befreit.

3.3. Analysenmethoden

3.3.1. Chloranalysen

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurde eine Substanzprobe von etwa 5 mg nach SCHÖNINGER [71] aufgeschlossen und mit $Hg(ClO_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon titriert.

3.3.2. Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffanalysen

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einer Anlage der Firma CARLO ERBA Modell 1104.

3.4. Darstellungsmethoden und Analysenergebnisse

3.4.1. Die Darstellung von $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2 \cdot C_2H_4Cl_2$ [14]

1,36 $NbCl_5$ (5 mmol) werden in 100 ml absolutem 1.2-Dichlorethan aufgeschlämmt und unter Rühren mit 0,195 g trockenem NaN_3 (3 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 bis 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend filtriert man das ausgefallene $NaNbCl_6$ unter Schutzgas ab und läßt das Filtrat direkt in eine Lösung von 0,79g PPh_3 (3 mmol) in 50 ml absolutem 1.2-Dichlorethan zutropfen. Oder man legt die Lösung des $NbCl_4N_3$ in einem Dreihalskolben vor und tropft unter Rühren die Lösung des PPh_3 zu. Danach wird noch ca. 15 Stunden bei 50°C gerührt. Der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Das Produkt fällt beim Einengen der Lösung kristallin an. Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man 0,95g der Verbindung, entsprechend 68% der Theorie.

Analysen:

Ber.	Cl 31,67	N 2,50	C 40,68	H 3,03
Gef.	Cl 32,33	N 1,87	C 39,68	H 3,28

3.4.2. Umsetzung von $NbCl_4N_3$ mit Ph-CH=$\bar{N}$-CH_2-Ph

3 mmol $NbCl_4N_3$, das auf die in Kapitel 3.4.1. beschriebene Art und Weise dargestellt wurde, werden zu einer Lösung von 0,59g Benzylidenbenzylamin (3 mmol) in 50 ml 1.2-Dichlorethan getropft und 15 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Ein definiertes Produkt konnte aus den in Kapitel 2.1.2. beschriebenen Gründen nicht erhalten werden.

3.4.3. Umsetzung von $NbCl_4N_3$ mit NPh_3

6 mmol $NbCl_4N_3$, das auf die in Kapitel 3.4.1. beschriebene Art und Weise dargestellt wurde, werden zu einer Lösung von 1,47g NPh_3 (6 mmol) in 50 ml 1.2-Dichlorethan getropft und 15 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Der entstehende rote Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem 1.2-Dichlorethan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Die Elementaranalysen erbrachten keine sinnvollen Ergebnisse, da wahrscheinlich keine einheitliche Substanz sondern ein Substanzgemisch vorliegt.

3.4.4. Darstellung von $[(NH_4)NbCl_6]$ durch partielle Hydrolyse der Umsetzungsprodukte von $NbCl_4N_3$ mit NPh_3 durch wasserhaltige Lösungsmittel

Ein Teil des unter 3.4.3. beschriebenen Ansatzes wird mit 50 ml nicht getrocknetem und nicht destilliertem 1.2-Dichlorethan oder Aceton versetzt und mehrere Stunden bei Zimmertemperatur in einem nicht verschlossenen Gefäß gerührt. Aus der sich blau färbenden Lösung fallen nach einigen Tagen, neben einem weißen Pulver, durchsichtige, farblose Einkristalle von $[(NH_4)NbCl_6]$ aus.

3.4.5. Darstellung von $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$ und $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$

Wie in Kapitel 2.2.1. erwähnt, fallen bei der Umsetzung von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 im selben Ansatz mehrere Produkte an. Somit kann für die beiden Produkte keine individuelle Arbeitsvorschrift zur Darstellung angegeben werden. Die nachfolgende Darstellungsmethode gilt für beide Produkte.

3,58g $TaCl_5$ (10 mmol) werden in 100 ml absolutem 1.2-Dichlorethan aufgeschlämmt und unter Rühren mit 0,4g trockenem NaN_3 (6 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 10 bis 15 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend filtriert man das ausgefallene $NaTaCl_6$ unter Schutzgas ab und läßt das Filtrat direkt in eine Lösung von 2,62g PPh_3 (10 mmol) in 50 ml absolutem 1.2-Dichlorethan zutropfen. Oder man legt die Lösung des $TaCl_4N_3$ in einem Mehrhalskolben vor und tropft unter Rühren die Lösung des PPh_3 zu. Danach wird noch ca. 20 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Die Produkte fallen beim Einengen der Lösung kristallin an.

Eine Ausbeute und Analysenergebnisse können wegen des Anfallens eines Substanzgemisches nicht angegeben werden.

3.4.6. Darstellung von $[(HPPh_3)(TaCl_6)]$

Ein Ansatz der Umsetzungprodukte von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 wird auf die in Kapitel 3.4.5. angegebene Art und Weise dargestellt. In die Lösung der Umsetzungsprodukte leitet man unter Rühren etwa 10 Minuten trockenes HCl-Gas ein. Das Produkt fällt nach dem Einengen der Lösung mikrokristallin an.

Analysen:

Ber.	Cl	32,38	N	0,00	C	32,90	H 2,46
Gef.	Cl	33,23	N	0,04	C	32,50	H 2,48

3.4.7. Umsetzung von $TaCl_4N_3$ mit NPh_3

10 mmol $TaCl_4N_3$, das auf die in Kapitel 3.4.5. beschriebene Art und Weise dargestellt wurde, werden zu einer Lösung von 2,45g NPh_3 (10 mmol) in 50 ml 1.2-Dichlorethan getropft und 20 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Der entstandene rote Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem 1.2-Dichlorethan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Elementaranalysen erbrachten keine sinnvollen Ergebnisse, da wahrscheinlich keine einheitliche Substanz sondern ein Substanzgemisch vorliegt.

3.4.8. Umsetzung von $TaCl_4N_3$ mit PCl_3

Zu einer Lösung von 10 mmol $TaCl_4N_3$ in 100 ml 1.2-Dichlorethan, das auf die in Kapitel 3.4.5. angegebene Art und Weise dargestellt wurde, tropft man eine Lösung von 2,75g frisch destilliertem PCl_3 in 1.2-Dichlorethan. Die Mischung wird zuerst 20 Stunden bei Zimmertemperatur und anschließend noch weitere 10 Stunden am Rückfluß gekocht.

Auch nach dieser Reaktionszeit konnte kein Umsetzungsprodukt nachgewiesen werden.

3.5. Physikalisch-Chemische Untersuchungen

3.5.1. IR-Spektren

Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten ein BECKMAN IR 12 Gitterspektralphotometer sowie ein Gitter-Infrarot-Spektrophotometer 597 der Firma PERKIN-ELMER.

Auf Grund der extremen Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit einiger Substanzen mußten zur Präparation der Proben besondere Arbeitstechniken angewendet werden. Dazu wurden Filme der Substanzen auf KBr- oder CsJ-Scheiben erzeugt. In einem speziellen Glasgerät [72] wurden zuerst die Fenster am Hochvakuum getrocknet. Anschließend gibt man einige Tropfen der in Lösung vorliegenden Verbindung auf die Scheiben und bläßt das Lösungsmittel mit Schutzgas ab. Auf den Substanzfilm gibt man als Schutzschicht vor Hydrolyse einige Tropfen Nujol.

3.5.2. Massenspektren

Zur Aufnahme der Massenspektren* diente ein 711 A Varian MAT. (Der Emittor-Faden wurde aus einem Benzonitril Entladungsplasma gezogen)

3.5.3. GUINIER-Röntgendiagramme

Zur Kontrolle des Reaktionsablaufes und Prüfung auf Kristallinität wurden Pulverdiagramme der Produkte aufgenommen. Dazu diente eine evakuierbare GUINIER-Kamera FR 552 der Firma ENRAF-NONIUS ($Cu\text{-}K_\alpha$-Strahlung, Quarz-Monochromator). Feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in dünne Glas-

*Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn H. Bartholomä.

kappilaren abgefüllt und unter trockenem Stickstoff abgeschmolzen.

3.5.4. BÜRGER-Präzessionsdiagramme und Intensitätsaufnahmen

Die Einkristallaufnahmen der Verbindungen wurden auf den folgenden Geräten aufgenommen:

BUERGER-Kamera der Firma HUBER
BUERGER-Kamera der Firma ENRAF-NONIUS
RECIPROCAL LATTICE EXPLORER der Firma STOE

Zur Messung der Einkristallreflexintensitäten diente ein automatisches 4-Kreis-Diffraktometer CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS.

3.6. Verwendete Rechenprogramme

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Rechenprogramme verwendet.

GUINIER Algol-Programm zur Auswertung von Pulveraufnahmen, von K. KROGMANN, Karlsruhe 1967

GIVER Algol-Programm zur Berechnung theoretischer Beugungswinkel und zur Verfeinerung von Gitterkonstanten, K. KROGMANN, Karlsruhe 1967

VISSER Automatisches Indizier-Programm nach P. M. DE WOLFF, J. W. VISSER, Delft 1969

MOLGEO Algol-Programm zur Berechnung der besten Ebene durch einen Satz gegebener Atome, W. RUTTEN, H. GEISE und B. HESPER, Laboratorium voor Kristallchemie der Rijksuniversiteit, Utrecht 1963

CAD4-LP Algol-Programm zur LORENTZ- und Polarisations-Korrektur der Messwerte aus dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS, U. MÜLLER und M. WEISHAUPT, Marburg/ Tübingen 1971/1976

SHEL-76 Fortran-Programmsystem für Kristallstrukturbestimmungen, G. SHELDRICK, Cambridge 1976

ORTEP Fortran-Programmsystem zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen auf einem Plotter, C. K. JOHNSON, Oak Ridge 1965, bearbeitet von E. ELBRACHTER, P. C. HAEGELE, H. KREIBOHM und N. KRIER, Ulm-Wiblingen, 1973

TAALAB Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen, sowie zur Berechnung von Abständen und Winkeln, R. FUCHS, Tübingen 1977

Die Rechnungen und Zeichnungen mit dem Programm TAALAB sowie die Zeichnungen des Programms ORTEP wurden an der Rechenanlage CDC 3300, alle übrigen Programme auf der Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen ausgeführt.

4. Zur Anlage zu dieser Arbeit

Die Anlage enthält die (F_o - F_c)-Tabellen der durchgeführten Kristallstrukturanalysen.

Die Anlage zu dieser Arbeit kann bei Herrn:

Prof. Dr. J. STRÄHLE
Institut für Anorg. Chemie
der Universität

Auf der Morgenstelle 18

7400 Tübingen

eingesehen werden.

Die Anlage enthält die folgenden Tabellen:

Tab. 25 Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren von $[Nb(NPPh_3)Cl_4 \cdot 1/2C_2H_4Cl_2]$ in der Raumgruppe C2/c

Tab. 26 Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren von $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3) \cdot C_2H_4Cl_2]$ in der Raumgruppe $P2_1/c$

Tab. 27 Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren von $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$

Tab. 28 Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren von $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$ in der Raumgruppe $P2_1/c$

Tab. 29 Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren von $[(HPPh_3)(TaCl_6)]$ in der Raumgruppe Pnma

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen der Tetrachloridazide des Niobs und des Tantals gegenüber "LEWIS-BASEN" untersucht.

Niob- und Tantaltetrachloridazid reagieren mit Triphenylphosphin im Sinne einer "STAUDINGER-REAKTION", unter Bildung von Metall-tetrachloro-triphenylphosphiniminen. Mit Stickstoff-Basen findet erwartungsgemäß keine "STAUDINGER-REAKTION" statt, sondern man beobachtet einen Anlagerungs-Komplex von z.B. Triphenylamin an das Metalltetrachloridazid.

$NbCl_4N_3$ reagiert mit PPh_3 unter Stickstoffabspaltung zu $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$, das in der monoklinen Paumgruppe C2/c, a = 1963 pm, b = 1374 pm, c = 1876 pm, β = 119,2°, mit 4 Formeleinheiten und einem Molekül 1.2-Dichlorethan pro Elementarzelle auskristallisiert. $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ bildet dimere, zentrosymmetrische Moleküle, die über Chlorbrücken verknüpft sind. Die sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphinimin-Liganden sind räumlich günstig, einander gegenüberliegend angeordnet. Die Bindungsverhältnisse in der Nb-N-P-Gruppierung (Abstände Nb-N = 177 pm und N-P = 164 pm, Winkel Nb-N-P = 171°) sprechen für Metall-Stickstoff- und Stickstoff-Phosphor-Mehrfachbindungen, mit Bindungsordnungen von etwa Nb-N: ≤ 2 und N-P: ≥ 2.

$TaCl_4N_3$ reagiert ebenfalls mit PPh_3 unter Stickstoffabspaltung. Im Gegensatz zur Reaktion von $NbCl_4N_3$ mit PPh_3 entstehen hier aber mehrere Produkte gleichzeitig.

Zum einen entsteht eine Tantal-triphenylphosphinimin-Verbindung, die von der Molekülstruktur her dem $[Nb(NPPh_3)Cl_4]_2$ entspricht. $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$, a = 932 pm, b = 1337 pm, c = 1794 pm, β = 113,9°, mit 2 Formeleinheiten und ohne Solvatmolekül pro Elementarzelle aus. Die monomeren $[Ta(NPPh_3)Cl_4]$-Einheiten sind ebenfalls

über Chlorbrücken zu dimeren Molekülen verknüpft. Die Bindungsverhältnisse in der Ta-N-P-Gruppierung (Abstände: Ta-N = 180 pm und N-P = 159 pm, Winkel Ta-N-P = 177°) entsprechen denen in der Nb-N-P-Gruppierung, so daß man auch hier von Ta-N- und N-P-Mehrfachbindungen ausgehen kann.

Zum anderen entsteht bei der Umsetzung von $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 eine weitere Triphenylphosphinimin-Verbindung, die außerdem noch in zwei verschiedenen Raumgruppen auskristallisiert.

$[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ kommt einmal in der Raumgruppe $P\,2_1/c$, a = 960 pm, b = 1511 pm, c = 1805 pm, β = 121,1°, mit einem Molekül 1.2-Dichlorethan und zudem in der Raumgruppe $P\,\bar{1}$, a = 956 pm, b = 964 pm, c = 1044 pm, α = 103,2°, β = 1095°, γ = 92,7° ohne Solvatmolekül vor. Im $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ sind die beiden sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphin imin-Liganden "trans" zueinander an ein Tantalatom koordiniert. Die 4 Chloratome ergänzen die Koordinationsspäre des Tantals zum Oktaeder. Da das Bis(triphenylphosphinimin)-tetrachloro-tantalat(V) einmal in der Raumgruppe $P\,\bar{1}$ auskristallisiert und keine weiteren Atome in die Kristallstruktur eingelagert sind, kann das Molekül keine Ladung tragen und muß in sich neutral sein, was durch die Anlagerung eines Protons an eine der Triphenylphosphinimin-Gruppen erreicht wird. Dieses Proton konnte jedoch in der Röntgenstrukturanalyse nicht eindeutig nachgewiesen werden, da es in Bezug auf seine Lage fehlgeordnet ist. Die Geometrie der Triphenylphosphinimin-Gruppen unterscheidet sich deshalb auch etwas von denen im $[Ta(NPPh_3)Cl_4]_2$ (in der Raumgruppe $P2_1/c$: Abstände Ta-N = 197 pm und N-P = 156 pm, Winkel Ta-N-P = 162,2°; in der Raumgruppe $P\bar{1}$: Abstände Ta-N = 179 pm und N-P = 145 pm, Winkel Ta-N-P = 169,8°). Der Abstand Ta-N ist deutlich länger, so daß keine echte Doppelbindung mehr vorliegen kann. Es tritt auch eine Fehlordnung der Stickstoffatome auf, die von unterschiedlich hybridisierten Stickstoffatomen herrührt. Im Falle von zwei Doppelbindungen, eine zum Metall, die andere zum Phosphor, ist das Stickstoffatom sp- und im Falle des zusätzlich angelagerten Protons sp^2-hybridisiert. Dies äußert sich in relativ hohen Temperatur-

parametern der Stickstoffatome.

Die Umsetzung einer Lösung von $[Ta(NPPh_3)Cl_4]$ und $[Cl_4Ta(NPPh_3)(HNPPh_3)]$ in 1.2-Dichlorethan mit trockenem HCl-Gas führt unter anderem zu $[(HPPh_3)(TaCl_6)]$. Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P nma, a = 1383 pm, b = 1393 pm und c = 1143 pm. In der Kristallstruktur liegen isolierte $HPPh_3^+$-Kationen und $TaCl_6^-$-Anionen vor. Die Punktsymmetrie der Kationen ist (c_s), das Phosphonium-Proton, das Phosphoratom und zwei Kohlenstoffatome eines Phenylringes liegen auf der Spiegelebene. Obwohl die $TaCl_6^-$-Anionen strenggenommen ebenfalls nur (c_s)-Symmetrie besitzen, bilden sie innerhalb der Fehlergrenzen reguläre Oktaeder mit (O_h)-Symmetrie.

Die Umsetzung von $NbCl_4N_3$ und $TaCl_4N_3$ mit Stickstoff-Basen wie Triphenylamin wurde durchgeführt, um etwas über den Mechanismus der "STAUDINGER-REAKTION" im Falle von Übergangsmetallaziden aussagen zu können. Leider konnten bei diesen Umsetzungen keine Einkristalle erhalten werden, so daß keine Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden konnten. Im Falle der Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit NPh_3 war es jedoch möglich, den Anlagerungskomplex als beständige Verbindung fassen zu können und mithilfe der Schwingungsspektrometrie als Anlagerungskomplex von NPh_3 an das γ-Stickstoffatom der Azidgruppe identifizieren zu können.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

[1] J.STRÄHLE und K.DEHNIKE, Z. Anorg. Allg. Chem., 338, 287 (1965)

[2] J.STRÄHLE, Z. Anorg. Allg. Chem., 405, 139 (1974)

[3] A.SCHMIDT, Chem. Ber., 100, 3725 (1967)

[4] M.WEISHAUPT, Dissertation, TÜBINGEN (1977)

[5] J.STRÄHLE und H.BÄRNIGHAUSEN, Angew. Chem., 78, 450 (1966)

[6] J.STRÄHLE und H.BÄRNIGHAUSEN, Z. Anorg. Allg. Chem., 357, 325 (1968)

[7] K.DEHNIKE und W.LIEBELT, Z. Anorg. Allg. Chem., 453, 9 (1979)

[8] G.BEINDORF, J.STRÄHLE, W.LIEBELT und F.WELLER, Z. Naturforsch., 34b (1979) im Druck

[9] H.OBERHAMMER und J.STRÄHLE, Z. Naturforsch., 30a, 325 (1975)

[10] H.STAUDINGER und J.MEYER, Helv. Chim. Acta, 2, 635 (1919)

[11] J.S.THAYER und R.WEST, Inorg. Chem., 3, 406 (1964)

[12] J.S.THAYER, Organomet. Chem. Rev., 1, 157 (1966)

[13] W.L.LEHN, Inorg. Chem., 6, 1061 (1967)

[14] H.BEZLER und J.STRÄHLE, Z. Naturforsch., 34b, 1199 (1979)

[15] H.BOCK und M.SCHNÖLLER, Chem. Ber., 102, 38 (1969)

[16] J.E.LEFFLER und A.GROSS, Liebigs Ann. Chem., 591, 117 (1955)

[17] H.BOCK und H. TOM DIECK, Z. Naturforsch., 21b, 739 (1966)

[18] D.PAWSON und W.P.GRIFFITH, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, 418

[19] D.PAWSON und W.P.GRIFFITH, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, 417

[20] D.PAWSON und W.P.GRIFFITH, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 10, 253 (1974)

[21] D.SCOTT und A.G.WEDD, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1974, 527

[22] C.J.E.KEMPSTER und H.LIPSON, Acta Cristallogr., B28 3674 (1972)

[23] D.T.CROMER und J.B.MANN, Acta Cristallogr., A24, 321 (1968)

[24] L.PAULING, The Nature of the Chemical Bond, ITHAKA, NEW YORK (1960)

[25] C.HEATH und M.B.HURSTHOUSE, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1971, 143

[26] B.KAMENAR und C.K.PROUT, J. Chem. Soc. A, 1970, 2379

[27] P.A.FINN, M.SCHÄFER-KING, P.A.KILTY und R.E.Mc CARLEY, J. Am. Chem. Soc., 97, 220 (1975)

[28] A.V.VILKOV, L.S.KHAIKIN und V.V.ENDOKIMOV, Zh. Strukt. Khim., 13, 7 (1972)

[29] M.W.DOUGHILL, J. Chem. Soc. A, 1961, 5471

[30] N.V.MANI, F.R.AHMED und W.H.BARNESS, Acta Cristallogr., 19, 693 (1965)

[31] F.L.PHILLIPS und A.C.SKAPSKI, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, 1448

[32] F.L.PHILLIPS und A.C.SKAPSKI, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1974, 49

[33] D.BRIGHT und J.A.IBERS, Inorg. Chem., 7, 1099 (1968)

[34] D.BRIGHT und J.A.IBERS, Inorg. Chem., 8, 703 (1969)

[35] D.W.J.CRUICKSHANK, J. Chem. Soc., 1961, 5486

[36] W.A.NUGENT und R.L.HARLOW, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, 579

[37] K.-P.FRANK, J.STRÄHLE und J.WEIDLEIN, Z. Naturforsch., (1980) im Druck

[38] F.AGRELL und S.LAMNEVIK, Acta Chem. Scand., 22, 2038 (1068)

[39] P.I.PAETZOLD, M.GOGOSSO und K.DEHNIKE, Chem. Ber., 98, 1173 (1965)

[40] U.MÜLLER, Z. Anorg. Allg. Chem., 382, 110 (1971)

[41] U.MÜLLER und K.DEHNIKE, Z. Anorg. Allg. Chem., 350, 113 (1967)

[42] U.MÜLLER, Z. Anorg. Allg. Chem., 388, 207 (1972)

[43] A.ZALKIN und D.E.SANDS, Acta Cristallogr., 11, 615 (1958)

[44] I.AGRELL und N.G.VANNEBERG, Acta Chem. Scand., 25, 1630 (1971)

[45] J.DRUMMOND und J.A.IBERS, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1969, 1373

[46] B.R.DAVIS und J.A.IBERS, Inorg. Chem., 9, 2768 (1070)

[47] U.MÜLLER, I.LORENZ und F.SCHMOCK, Angew. Chem., 91, 735 (1979)

[48] R.CHOUKROUN, D.GERVAIS und J.R.DILWORTH, Transition Met. Chem., 4, 249 (1979)

[49] J.R.DILWORTH, H.J. de LIEFDE MEIJER und J.H.THEUBEN, J. Organomet. Chem., 159, 47 (1978)

[50] W.WIEGRÄBE und H.BOCK, Chem. Ber., 101, 1414 (1968)

[51] H.D.BECKEY und H.-R.SCHULTEN, Angew. Chem., 87, 425 (1975)

[52] H.M.FALES, G.W.A.MILNE, H.U.WINKLER, H.D.BECKEY, J.N.DAMICO und R.BARRON, Anal. Chem. 47, 207 (1975)

[53] J.A.SPHON und J.N.DAMICO, Org. Mass. Spektrom., 3, 51 (1970)

[54] F.W.RÖLLGEN und H.D.BECKEY, Surface Sci., 23, 69 (1970)

[55] F.W.RÖLLGEN und H.D.BECKEY, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 75, 988 (1971)

[56] F.W.RÖLLGEN und H.D.BECKEY, Z. Naturforsch., 29a, 230 (1974)

[57] A.T.MASON und G.R.WINDER, J. Chem. Soc., 65, 191 (1894)

[58] K.W.BAGNALL und D.BROWN, J. Chem. Soc., 1964, 3021

M.WEISHAUPT, Diplomarbeit, KARLSRUHE (1973)

H.HENKE, E.BUSCHMANN und H.BÜRNIGHAUSEN, Acta Crystallogr., B29, 2622 (1973)

[59] M.H.CRISHOLM, F.A.COTTON und M.W.EXTINE, Inorg. Chem., 17, 2000 (1978)

[60] M.G.B.DREW und J.D.WILKINS, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, 1973

[61] M.G.B.DREW und J.D.WILKINS, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, 1579

[62] M.G.B.DREW und J.D.WILKINS, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, 2611

[63] F.A.COTTON und W.T.HALL, Inorg. Chem., 17, 3525 (1978)

[64] J.STRÄHLE, Z. Anorg. Allg. Chem., 402, 47 (1973)

[65] RAMAN/IR-Atlas, 1. Lfg., F1-01, Verlag Chemie, WEINHEIM (1974)

[66] RAMAN/IR-Atlas, 2. Lfg., M-P-01, Verlag Chemie, WEINHEIM (1975)

[67] D.WITTENBERG und H.GILMAN, J. Org. Chem., 23, 1065 (1958)

[68] J.R.BEATTIE, T.GILSON und G.A.OZIN, J. Chem. Soc. A, 1968, 2765

[69] G.BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2.Aufl., Band II, S.1140, FERDINAND ENKE Verlag, STUTTGART (1962)

[70] G.BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2.Aufl. Band II, S.1143, FERDINAND ENKE Verlag, STUTTGART (1962)

[71] W.SCHÖNINGER, Mikrochim. Acta, 1955, 123

[72] K.-P.LÖRCHER, Dissertation, TÜBINGEN (1977)

[73] International Tables for X-RAY Crystallography, Vol.I, The KYNOCH PRESS, BIRMIGHAM, ENGLAND (1969)

[74] J. CHATT, Tagungsbericht, Nachr. Chem. Tech. Lab. 27 (1979) Nr. 8, 494

L E B E N S L A U F

Am 30. Juni 1948 wurde ich als Sohn des Metzgermeisters Hans Bezler und seiner Ehefrau Margarete, geb. Hönes, in Aalen geboren. Ostern 1955 trat ich in die Volksschule ein und wechselte 1960 auf das Schubart-Gymnasium in Aalen über, wo ich 1969 das Abitur ablegte. Ab dem Winter-Semester 1969/70 studierte ich Chemie an der Universität Tübingen.

Nach der Hauptdiplomprüfung fertigte ich von November 1975 bis Mai 1976 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. Strähle, am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, meine Diplomarbeit an. Titel:"Über die thermische Zersetzung von $(NH_4)_3[RhCl_6]\cdot 1,5H_2O$ in verschiedenen Gasatmosphären. Die Kristallstruktur von $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$".

Von Juni 1976 bis April 1980 arbeitete ich unter der selben Anleitung und am selben Institut an meiner Dissertation über das Thema:"Die Reaktionen der Tetrachloridazide des Niobs und des Tantals mit LEWIS-Basen".

Von Dezember 1976 bis April 1978 und von Februar 1979 bis heute war ich als wissenschaftlicher Angestellter im Praktikum tätig. In den Zwischenzeiten wurde meine Arbeit von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Seit Dezember 1977 bin ich mit der Reallehrerin Marianne, geb. Kerzinger, verheiratet.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich vor allem den Professoren und Dozenten:

E.Bayer, W.Braun, M.Hanack, S.Kemmler-Sack, W.Kraus, H.Krüger, D.Krug, E.Lindner, I.-P.Lorenz, H.Mauser. E.Müller, D.Oelkrug, H.Oberhammer, G.Pausewang, A.Rieker, W.Rüdorff, W.Rundel, W.Schweizer, F.Seelig, J.Strähle, E.Stumpp, W.Voelter und W.Zeil.